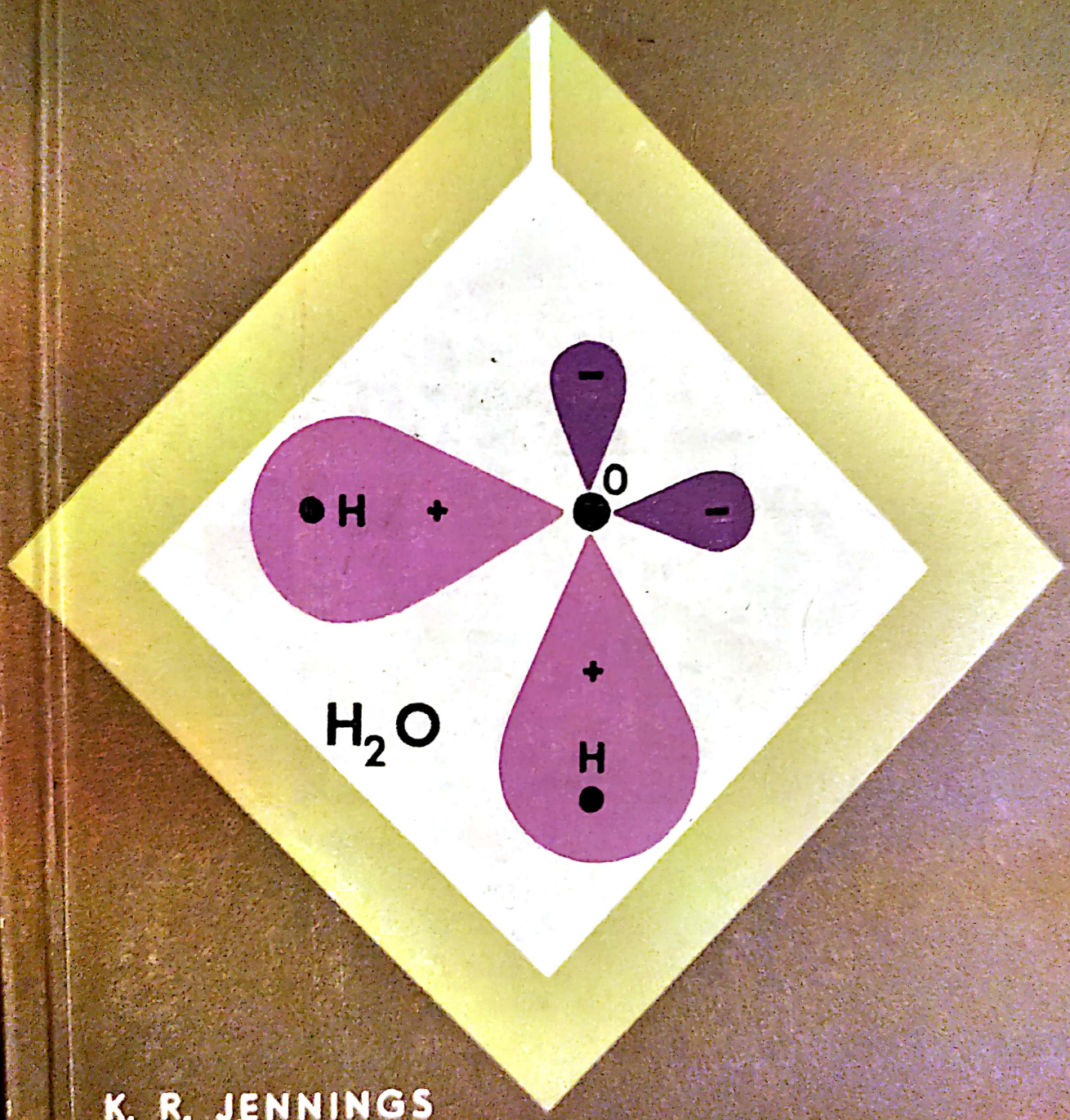
C
CHIMIE

ENCICLOPEDIA DE BUZUNAR



K. R. JENNINGS

Structura moleculară

Scanned with OKEN Scanner

K. R. JENNINGS

Structura moleculară

EDITURA ŞTIINŢIFICĂ • BUCUREŞTI 1967

Scanned with OKEN Scanner

Prefață

Prezenta lucrare este destinată în primul rînd acelora pentru care chimia este o preocupare secundară. Pentru cei ce vor să aprofundeze problemele, există tratate excelente; dar un nespecialist dispune rareori de timpul necesar ca să extragă principiile fundamentale ale unui atare subiect, atît de bogat în date de amănunt. De aceea, autorul a căutat să concentreze la maximum prezenta lucrare, dînd totuși posibilitate cititorului să găsească în fiecare capitol esențialul problemei respective.

Numai mecanica cuantică poate da un răspuns satisfăcător la întrebările de ce atomii formează molecule și de ce moleculele au anumite dimensiuni și forme. Deși explicarea multor probleme necesită o pregătire matematică extinsă și profundă, principiile de bază și metodele de aproximație folosite pot fi cunoscute printr-o simplă analiză calitativă. Astfel, în capitolul 2, noțiunile sînt prezentate în cea mai mare parte apelindu-se la analogii sau la modele grafice, iar metodele aproximative de calcul prin orbitali moleculari și prin legături de valență sînt descrise calitativ. În capitolele următoare, aceste noțiuni sînt folosite la interpretarea rezultatelor experimentale. Restul lucrării este consacrat descrierilor de principiu ale celor mai importante metode fizice folosite în determinarea structurii moleculare. Chiar dacă nu efectuează lucrări experimentale, aproape fiecare om de știință, într-un moment sau altul, folosește rezultate obținute prin unele dintre metodele expuse în prezenta lucrare. De aceea, este de dorit ca el să cunoască natura informațiilor

Scanned with OKEN Scanner

care se pot obține din cercetări asupra structurii moleculare și limitele metodei folosite. În consecință, s-a pus accent mai mult pe principiile de bază, decît pe detalii experimentale și, la stabilirea relațiilor dintre rezultatele experimentale și parametrii moleculari, tratarea matematică folosită a fost cît mai succintă posibil. Pe lîngă exemplele prezentate în text, la sfîrșitul cărții s-a adăugat un număr de probleme.

Autorul își exprimă recunoștința pentru folositoarele discuții avute cu mai mulți colegi de la Facultatea de chimie a Universității din Sheffield.

Sheffield, februarie 1964

K. R. J.

Scanned with OKEN Scanner

I

Evoluția noțiunii de structură moleculară

A. INTRODUCERE

Existența moleculelor a fost prima dată presupusă de Avogadro, în 1811, pentru a explica contradicția aparentă dintre teoria atomică a lui Dalton și legea Gay-Lussac. Dalton presupunea că elementele erau formate din atomi liberi și, cu toate observațiile lui Gay-Lussac, el afirma că hidrogenul, oxigenul și clorul fiind în stare gazoasă sub formă monoatomică, apa rezulta din combinația unui atom de hidrogen cu unul de oxigen, deci formula apei era HO.

Folosind metode analitice îmbunătățite, Berzelius (1818) și Liebig (1831) au obținut mase atomice exacte, dar din cauza incertitudinii în privința constituenților moleculei, masele moleculare nu erau sigure. Treptat, s-a văzut că fiecărui element i se putea atribui o masă de combinare (masă echivalentă) și o capacitate de combinare (valență), dar folosirea maselor echivalente, în locul maselor atomice a dus, în multe cazuri, la formule moleculare inexacte. Această situație s-a schimbat în 1858, cînd Cannizzaro a arătat cum se poate folosi ipoteza lui Avogadro pentru a determina masele moleculare, deci și masele atomice, prin măsurători de densități de vapori. S-au putut astfel elabora formule moleculare exacte, care, în anumite cazuri, au fost cu totul suficiente pentru a caracteriza compușii respectivi.

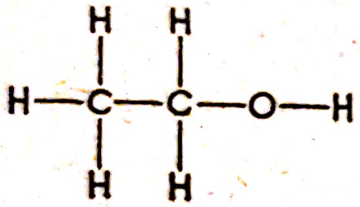
B. EVOLUȚIA FORMULELOR STRUCTURALE

În domeniul chimiei organice, s-au semnalat multe cazuri în care doi sau mai mulți compuși prezentau formule

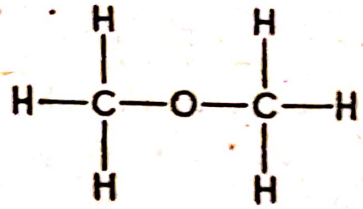
Scanned with OKEN Scanner

moleculare identice, avînd însă proprietăți fizice și chimice foarte diferite. În 1831, fenomenul a fost denumit izomerie, de către Berzelius, dar numai în 1858 i s-a putut da o explicație complet satisfăcătoare.

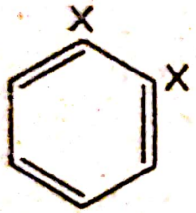
În acel an, Kekulé și Couper, independent unul de altul, au emis teoria formulelor structurale bazate pe tetravalența carbonului și pe proprietatea atomilor de carbon de a forma legături cu alți atomi de carbon. Două substanțe, alcoolul etilic și eterul metilic, avînd aceeași formulă moleculară brută C_2H_6O, au fost reprezentate respectiv prin formulele (I) și (II):



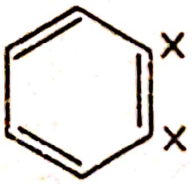
I



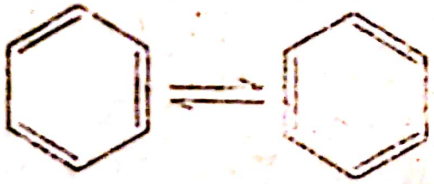
II



III



IV



V

Formarea legăturilor duble și triple între atomii de carbon explica formulele moleculare ale etilenei și acetilenei și în 1865, Kekulé a elaborat binecunoscuta sa structură ciclică pentru benzen. Această structură explica formarea izomerilor *orto*, *meta* și *para*, dar reieșea că ar fi trebuit să existe doi izomeri *orto* distincți, avînd structurile (III) și (IV). Deoarece s-a găsit numai un singur izomer *orto*, Kekulé a modificat structura, emițînd ipoteza unei oscilații continue între cele două forme arătate în (V).

Formulele structurale de acest tip reprezintă un progres însemnat față de formulele moleculare brute, prin aceea că ele indică cum sînt legați între ei atomii din

Scanned with OKEN Scanner

moleculă, putînd ușor explica izomeria structurală. Ele nu spun însă nimic despre aranjarea în spațiu a atomilor și, după cum vom vedea mai departe, nu explică toate felurile de izomerie.

C. STEREOIZOMERIE

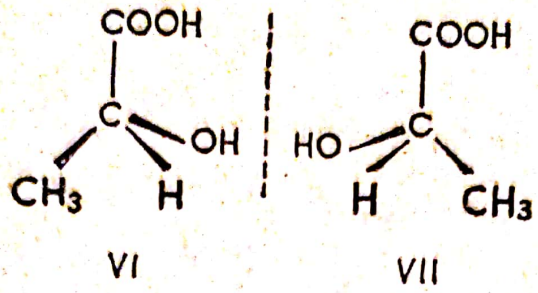
În 1813, Biot a descoperit că anumite cristale de cuarț rotesc la dreapta planul luminii polarizate, în timp ce alte cristale îl rotesc la stînga. Prin topirea cristalelor, această proprietate dispare, ceea ce arată că ea este legată de structura cristalului, nu de substanța însăși. Doi ani mai tîrziu, el a constatat că anumiți compuși organici naturali sînt optic activi *în soluție*, adică, în acest caz, activitatea optică este o proprietate *a moleculei* (vezi cap. 10).

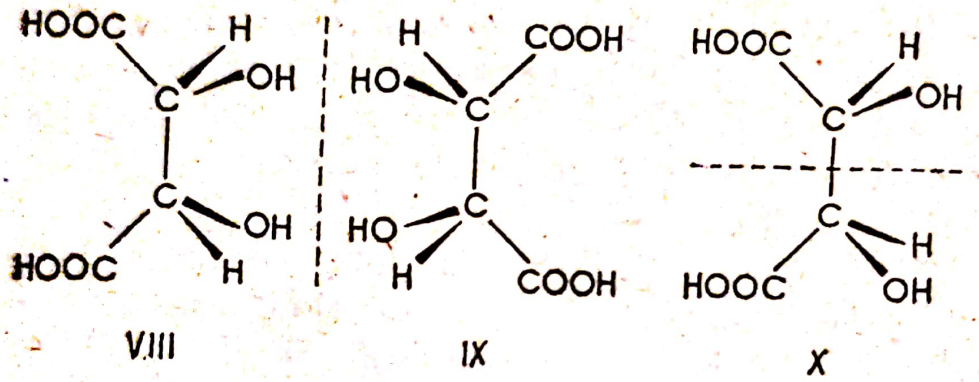
Mulți ani mai tîrziu, în 1848, Pasteur a constatat că se pot obține patru varietăți distincte de acid tartric, dintre care două sînt optic active și două optic inactive. Toate au aceleași proprietăți chimice, deci aceeași formulă structurală, dar sînt diferite ca proprietăți fizice. Singura diferență între formele optic active este direcția în care rotesc planul luminii polarizate și Pasteur a arătat că una dintre formele optic inactive este, de fapt, un amestec echimolecular din cele două forme optic active. Deoarece cristalele de cuarț care rotesc planul luminii polarizate în direcții opuse sînt imagini inversate, Pasteur a emis ipoteza că fiecare dintre cele două forme optic active de acid tartric are o configurație moleculară corespunzînd imaginii în oglindă a celeilalte.

În 1873 s-a descoperit o substanță optic activă mai simplă, și anume, Wislicenus a arătat că acidul lactic extras din mușchi este optic activ, pe cînd acidul lactic sintetic nu este. În anul următor, Van't Hoff și Le Bel, independent unul de altul, au emis ipoteza că cele patru valențe ale atomului de carbon sînt orientate către vîrfurile unui tetraedru regulat și, pe această bază, ei au putut explica existența izomerilor optici. Dacă o substanță conține un atom de carbon la care sînt legate

Scanned with OKEN Scanner

patru grupe diferite (adică, un atom de carbon *asimetric*), molecula nu are nici un element de simetrie (centru, axă sau plan de simetrie), prezentînd doi izomeri optic activi. În cazul acidului lactic, cei doi izomeri au configurațiile arătate în (VI) și (VII), una fiind imaginea în oglindă





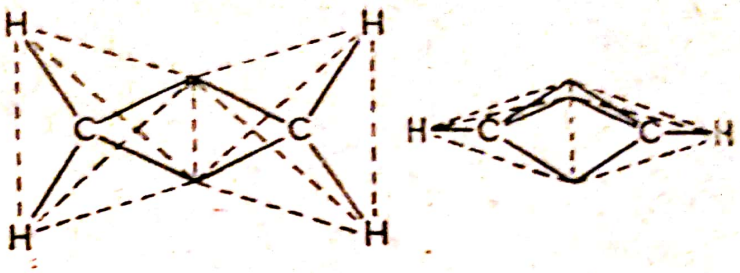
a celeilalte, adică sînt *enantiomorfe*. În cazul acidului tartric există trei formule structurale posibile (VIII, IX și X). Dintre acestea, (VIII) și (IX) corespund la formele optic active, al căror amestec este acidul tartric racemic. Deoarece acidul tartric conține doi atomi de carbon asimetrici, este posibilă o a treia structură (X), dar întrucît aceasta are un plan de simetrie, este optic inactivă și cunoscută sub denumirea de acid mezotartric. Este important de remarcat că, deoarece există numai doi izomeri optic activi, trebuie să aibă loc o rotație liberă în jurul legăturii simple C-C. Dacă nu ar fi astfel, ar exista un număr infinit de izomeri, corespunzînd diferitelor orientări ale unui capăt al moleculei față de celălalt.

Pe baza acestei teorii, dubla legătură poate fi reprezentată prin împreunarea a două tetraedre printr-o latură comună, iar o triplă legătură, prin alăturarea a doua tetraedre avînd o față comună cum se vede în (XI) și (XII).

Ca urmare a acestui mod de reprezentare prin formule, toți atomii din (XI) vor fi situați în planul hîrtiei, adică

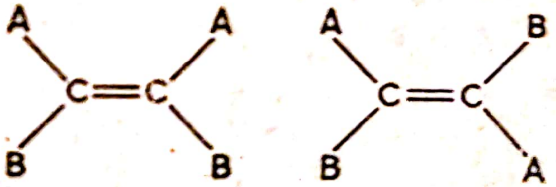
Scanned with OKEN Scanner

molecula are un plan de simetrie, chiar dacă cele patru grupe legate sînt diferite, deci este optic inactivă. În cazul triplei legături, se vede că cei patru atomi sînt situați pe o linie dreaptă. Toate aceste ipoteze au fost confirmate prin metode fizice moderne.



XI XII

O altă consecință a unei structuri ca cea din (XI) este faptul că nu e posibilă o rotație în jurul dublei legătur. și că pot exista doi izomeri *geometrici*, denumiți izomer[1] *cis* și *trans*, respectiv reprezentați prin (XIII) și (XIV)[1]



XIII XIV

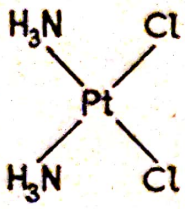
Proprietățile fizice și chimice ale acestor izomeri sînt, în general, oarecum diferite, izomerul *trans* fiind de obicei mai stabil.

D. IZOMERIA COMPUȘILOR DE COORDINAȚIE

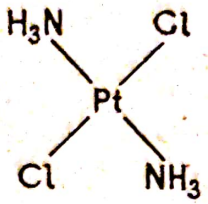
Metalele din grupa a VIII-a a sistemului periodic formează numeroși compuși complecși, dintre care unii există în mai multe forme izomere. Printre primele încercări de a explica diversele lor structuri a fost cea a lui Werner, în 1893. El a constatat că anumiți compuși, ca $Pt(NH_3)_2Cl_2$, există în două forme izomere. Dacă cele patru va-

Scanned with OKEN Scanner

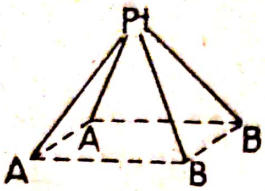
lențe ale atomului de platină ar fi dirijate către vîrfurile unui tetraedru regulat, ar exista o singură formă, ca în cazul CH_2Cl_2. De aceea, Werner a emis ipoteza că moleculele sînt situate într-un singur plan și că izomerii au structurile (XV) și (XVI):



XV



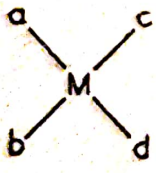
XVI



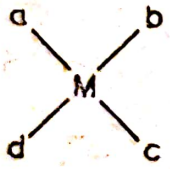
XVII

Deși analiza cu radiații X a cristatelor a confirmat între timp aceste structuri, existența izomerilor *cis* și *trans* indică numai faptul că structura *nu* este cea de tetraedru regulat. Nu este exclusă existența unei structuri ca (XVII) pentru izomerul *cis*, și alta corespunzătoare pentru izomerul *trans*. În mod similar, în cazul compușilor de tip *Mabcd*, este posibil numai un izomer structural dacă molecula este tetraedrică, dar de fapt există trei, și au fost reprezentați de Werner prin formulele XVIII, XIX și XX.

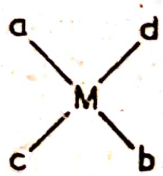
Structura (XVII) a fost exclusă, deoarece nu a putut fi izolat nici un alt izomer optic în afară de izomerii *cis* și *trans*, dar faptul nu este concludent, căci este posi-



XVIII



XIX



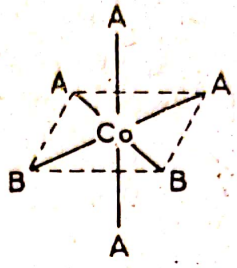
XX

bil ca asemenea izomeri să existe fără a putea fi puși în evidență din cauza instabilității lor sau a vitezei lor de formație relativ mică.

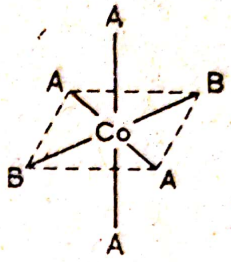
În cazul compușilor cu șase grupe coordinative, cum este $Co(NH_3)_6Cl_3$, Werner a emis ipoteza că structura este octaedrică, faptul bazîndu-se tot pe numărul și tipul izomerilor formați. S-a constatat că unii compuși de tipul $Co(A_4B_2)Cl_3$ există în două forme izomere care au fost re-

Scanned with OKEN Scanner

prezentate de Werner prin (XXI) și (XXII). Aranjamentele în formă de prismă hexagonală sau triunghiulară ar urma să existe sub forma a trei izomeri, dar un al treilea izomer al acestui tip de compus nu a fost des-

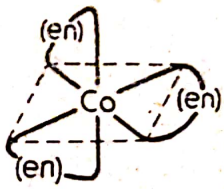


XXI

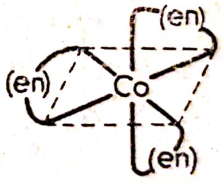


XXII

coperit. Un argument puternic în favorarea structurii octaedrice a fost obținut prin scindarea unui compus de tipul $Co(H_2N-CH_2-CH_2-NH_2)_3Br$ în doi izomeri optici. Notînd prin (en) paranteza $(H_2N-CH_2-CH_2-NH_2)$, izomerii au structurile arătate în formulele (XXIII) și (XXIV):



XXIII



XXIV

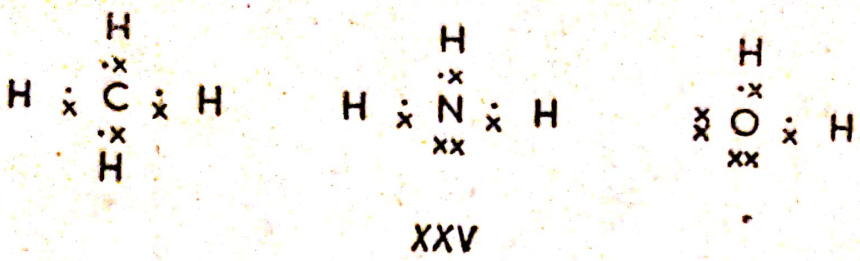
E. TEORIA ELECTRONICĂ A VALENȚEI

Încă de la jumătatea secolului al XIX-lea, o dreaptă trasată între doi atomi reprezenta o legătură chimică, dar indicații despre natura fizică a acesteia au fost date numai în 1916, cînd Kossel și Lewis, independent unul de altul, au prezentat-o sub forma unei perechi de electroni, comună celor doi atomi. Formarea legăturilor prin participarea electronilor a fost denumită *covalență*; a fost, de asemenea, presupusă existența unei *electrovalențe*, în care

Scanned with OKEN Scanner

atomii pierd sau obțin electroni pentru a forma ioni, ca în cazul clorurii de sodiu.

Electronii sînt situați în straturi în jurul nucleului masiv al atomului, proprietățile chimice ale acestuia fiind



XXV

determinate de numărul de electroni din stratul exterior. La majoritatea compușilor, atomii sînt astfel legați, încît au opt electroni în stratul exterior; de exemplu, carbonul, care are patru electroni în stratul său superior, recepționează încă patru pentru a forma metanul. Azotului, care are cinci electroni în stratul său superior, îi este necesară participarea a încă trei electroni pentru a forma amoniacul, iar oxigenului, cu șase electroni, participarea a încă doi electroni pentru a forma apă.

Deși această teorie nu era încă în stare să reprezinte distribuția spațială a valențelor, s-au putut totuși stabili unele analogii folositoare. În cazul atomului de carbon din metan, cele patru legături sînt dirijate spre vîrfurile unui tetraedru regulat, după cum s-a mai arătat, iar unghiul dintre legături este deci de 109°28′. În cazul moleculei de amoniac, o pereche de electroni nu ia parte la formarea legăturii și este denumită pereche de electroni neparticipanți, totuși configurația electronică a atomului de azot seamănă mult cu cea a atomului de carbon din metan și este logic să se presupună că la amoniac unghiurile dintre legături ar fi aproape egale cu cele ale tetraedrului. Valoarea curent acceptată în prezent este de circa 108°. Argumente similare pot fi aplicate la molecula apei, în care atomul de oxigen are două perechi neparticipante de electroni; evident, în acest caz, aproximația e mai mare, unghiul este ceva mai mic de 105°.

Este evident că nici teoriile, nici metodele experimentale elaborate pînă în prezent nu constituie decît o indica-

ție generală asupra structurii moleculei. În special, nu se pot obține date asupra următoarelor probleme:

a) structura multor molecule mici; de exemplu, dacă compusul N_2O este liniar sau triunghiular?;

b) distanțele interatomice (sînt toate legăturile C-C de lungime egală?);

c) energia de legătură (energia legăturii -O-H este aceeași la apă ca la metanol?);

d) stabilirea cu precizie a unghiurilor dintre legături (dacă CH_4 există ca moleculă în formă de tetraedru regulat, o altă moleculă, de exemplu, CH_2Cl_2 are tot structură de tetraedru regulat?).

În capitolul 2 se va vedea cum interpretarea prin mecanica cuantică a structurii moleculare dă posibilitatea să se răspundă la unele dintre aceste probleme. În capitolele următoare sînt expuse diferite metode experimentale, arătîndu-se, în special, scopul fiecărei metode și precizia ce se poate realiza în determinarea parametrilor moleculari.

Scanned with OKEN Scanner

II

Descrierea structurii moleculare cu ajutorul mecanicii cuantice

A. NATURA ONDULATORIE A ELECTRONULUI

Multe fenomene în legătură cu lumina, cum sînt difracția și refracția, pot fi explicate presupunînd că lumina constă din *unde*. Problema determinării lungimii de undă a unei anumite radiații luminoase este relativ simplă. Alte fenomene, cum este efectul fotoelectric, par să indice că lumina constă din particule (corpuscule), denumite *fotoni*, care posedă fiecare o energie $h\nu$, în care h este constanta lui Planck, egală cu $6{,}6 \times 10^{-27}$ erg · s și ν este frecvența luminii în s^{-1}. Cu alte cuvinte, lumina pare să aibă atît proprietăți de undă, cît și de particulă, și exprimarea numai prin una dintre aceste proprietăți nu este corespunzătoare.

În 1923, de Broglie a emis ipoteza că acest dualism undă-particulă al luminii poate fi aplicat la toate particulele, inclusiv la electroni, dar că are importanță numai pentru particulele foarte ușoare. Lungimea de undă λ, care trebuie atribuită unei particule de masă m și de viteză v, se obține din expresia

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \qquad (2.1)$$

Această relație a fost verificată experimental pentru electroni și, după cum se va vedea într-un capitol următor, difracția electronilor în gaze face posibilă obținerea de date despre structura moleculei unui gaz.

Cu mult timp înainte ca natura ondulatorie a electronului să fi fost admisă, au fost elaborate ecuații pentru a exprima mișcarea undei, cum este cea a coardelor vibrante și a aerului vibrant din tuburile de orgă. În ase-

Scanned with OKEN Scanner

menea ecuații, cantitatea ψ („psi") reprezintă amplitudinea vibrației exprimată în funcție de coordonatele sistemului și de timp. Cînd se aplică la *unde staționare*, ψ este independentă de timp, astfel că este exprimată numai în funcție de coordonate. Schrödinger a combinat relația lui de Broglie cu aceste ecuații și a emis ipoteza că electronii au o comportare care poate fi exprimată printr-o ecuație de undă de forma

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0, \qquad (2.2)$$

în care coordonatele spațiale ale electronului sînt x, y și z iar E și V sînt respectiv energia totală și energia potențială ale electronului. Trebuie însă să se examineze ce semnificație fizică se poate atribui lui ψ, deoarece nu se poate vorbi de amplitudinea unei unde staționare a electronului. În cazul undelor de lumină, se poate cunoaște experimental intensitatea luminii, proporțională cu ψ^2. Prin analogie, în cazul electronului, ψ^2 poate fi exprimat ca fiind aproximativ „densitatea" electronilor dintr-o anumită zonă a spațiului sau, mai corect, *o măsură a probabilității* ca un electron să se afle într-o porțiune mică a spațiului. Ecuația de undă ne dă numai valorile relative ale lui ψ, în diferite puncte din spațiu, dar întrucît probabilitatea ca electronul să se găsească undeva în spațiu trebuie să fie egală cu o unitate, ψ se multiplică cu o constantă pentru a obține o valoare absolută, satisfăcînd astfel această condiție. Cînd se procedează astfel, se spune că ψ este *normat*.

Dacă se amestecă unde de lumină de la două surse, acestea sau se amplifică între ele și produc o zonă de intensitate înaltă, sau are loc o reducere a intensității. Amplificarea are loc cînd undele sînt în fază, adică ψ are același semn pentru ambele unde, iar reducerea de intensitate intervine cînd undele nu sînt în fază, adică ψ are semne contrarii pentru cele două unde. La fel, cînd se examinează electronii din diferiți atomi, este necesar să se cunoască dacă ψ are sau nu același semn la fiecare electron. Dacă semnele sînt aceleași, are loc o acumulare de „densitate" de electroni între atomi, iar

Scanned with OKEN Scanner

dacă semnele diferă, probabilitatea aflării de electroni între cei doi atomi este foarte redusă. Semnul lui ψ nu are o semnificație absolută, dar, întrucît poate fi inversat fără a se modifica ψ^2, este importantă numai relativitatea semnelor.

Această interpretare a lui ψ stabilește unele limitări în privința comportării sale : el poate avea numai o singură valoare în orice punct din spațiu, nu poate deveni infinit și trebuie să se modifice uniform în spațiu. Din cauza acestor limitări, devine necesară introducerea numerelor cuantice și a nivelelor de energie discrete, în locul unei game continue de energii, atunci cînd ecuația de undă este rezolvată pentru ψ. Metodele folosite pentru rezolvarea ecuației depășesc scopul prezentei lucrări, dar, pe baza cunoașterii formei soluțiilor, este posibil să se explice, în termeni calitativi, principiile necesare pentru descrierea prin mecanică cuantică a moleculelor simple.

B. SOLUȚIILE ECUAȚIEI DE UNDĂ PENTRU ATOMUL DE HIDROGEN

Cînd ecuația de undă este rezolvată pentru un electron care se deplasează în cîmpul coulombian al nucleului unui atom, soluțiile sînt denumite *orbitali* atomici și necesită folosirea a trei numere cuantice, n, l, și m. Valoarea lui n poate fi orice număr întreg și pozitiv, începînd de la 1, energia orbitalului crescînd pe măsură ce n crește. La o anumită valoare a lui n, l poate avea valori de la zero pînă la $(n - 1)$. La atomi care conțin numai *un electron*, cum sînt H, He^+, și Li^{++} energia orbitalului este independentă de valoarea lui l. Pentru orice valori a lui l, m poate avea $(2l + 1)$ valori, situîndu-se de la l pînă la $-l$, dar valoarea lui m este importantă numai cînd atomul se află într-un cîmp magnetic.

Orbitalii pentru care $l = 0, 1, 2$ sau 3 sînt denumiți respectiv orbitali s, p, d, și f, iar valoarea lui n precede litera respectivă ; de exemplu orbitalul $3p$ este acela pentru care $n = 3$ și $l = 1$. În fig. 1 sînt reprezentate aproximativ cîteva soluții (orbitalii atomici), dreptele fiind secțiuni prin suprafețele limită pentru care ψ are valoare constantă.

Scanned with OKEN Scanner

În privința acestor orbitali, se pot face următoarele generalizări importante :

1) toți orbitalii *s* au simetrie sferică, pe cînd toți ceilalți prezintă proprietăți direcționale;

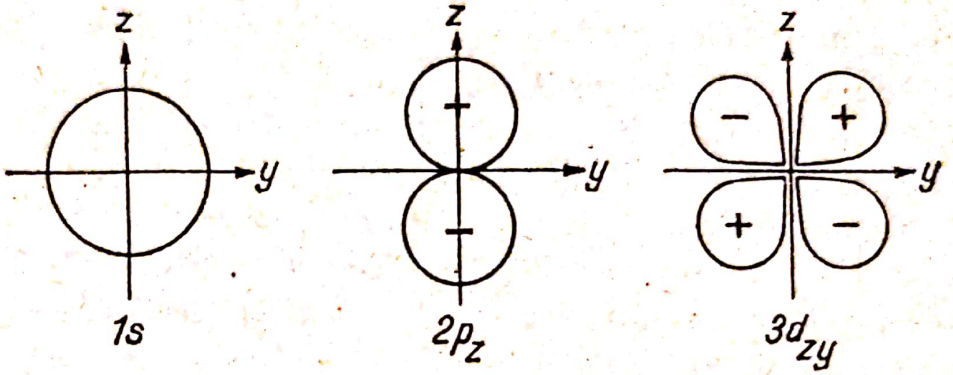


Fig. 1. Formele orbitalilor atomici

2) dacă $n \geqslant 2$, există trei orbitali *p*, orientați respectiv de-a lungul axelor *x*, *y* și *z*. Deoarece toți aceștia sînt soluții de aceeași energie, ei sînt denumiți *degenerați*. La un atom cu un singur electron sînt, de asemenea, degenerați toți orbitalii care au aceeași valoare a lui *n*. Cele două jumătăți ale orbitalilor p_x sînt separate prin planul *yz*, în care $\psi = 0$; acesta este denumit plan nodal și toți orbitalii *p* au cîte un asemenea plan. Semnul lui ψ se schimbă atunci cînd planul este intersectat;

3) dacă $n \geqslant 3$, există cinci orbitali *d* degenerați, din care unul este arătat în figură. Ei sînt caracterizați prin faptul că au două plane nodale și că semnul lui ψ se schimbă atunci cînd fiecare plan este intersectat.

Nu se pot obține soluții exacte ale ecuației de undă pentru atomii care conțin mai mult de un electron, dar există soluții aproximative care se apropie destul de mult de cele stabilite pentru atomul de hidrogen. Diferența principală constă în faptul că energia unui orbital depinde, în acest caz, de valoarea numărului cuantic *l*. În general, pentru o anumită valoare a lui *n*, energia unui orbital se mărește pe măsură ce valoarea lui *l* crește, adică pe măsură ce se mărește numărul planelor nodale.

Scanned with OKEN Scanner

C. SPINUL ELECTRONULUI, PRINCIPIUL LUI PAULI ȘI REGULA LUI HUND

Pentru a explica structura fină a spectrelor atomice Goudsmit și Uhlenbeck au emis ipoteza că electronul se comportă ca și cum ar avea un *spin*. Momentul cinetic de spin este exprimat prin relația $s \cdot h/2\pi$, în care numărul cuantic de spin s poate fi $\pm 1/2$. Sînt deci necesare trei numere pentru a exprima orbitalul atomic sau distribuția spațială a unui electron, iar un al patrulea număr, $\pm 1/2$, definește momentul cinetic de spin al electronului. Dacă ψ este funcția de undă spațială, se obișnuiește să se noteze $\psi(\alpha)$ și $\psi(\beta)$, funcțiile de undă totale, cînd respectiv, $s = +1/2$ și $s = -1/2$.

De obicei, orbitalii unui atom, în ordinea crescîndă a energiei, sînt următorii: $1s$; $2s$; $(2p_x, 2p_y, 2p_z)$; $3s$; $(3p_x, 3p_y, 3p_z)$; $4s$; (cei cinci orbitali $3d$)... și se poate imagina formarea unui atom plecînd de la nucleu și completînd orbitalii cu electroni, în ordinea de mai sus, pînă cînd au fost repartizați toți electronii. Deoarece orbitalul $1s$ este orbitalul de cea mai scăzută energie, se poate presupune că starea cea mai stabilă ar fi aceea în care toți electronii s-ar găsi pe acest orbital. Dar la atomii care conțin mai mult de doi electroni, aceasta ar contraveni principiului fundamental, denumit principiul de excluziune al lui Pauli. Acesta afirmă că doi electroni, în același atom, nu pot avea toate numerele cuantice identice. Deci, pentru un orbital dat, caracterizat prin anumite valori ale lui n, l și m, electronii pot diferi numai prin numărul cuantic de spin respectiv. Deoarece acesta admite numai două valori posibile, doar doi electroni pot fi repartizați într-un orbital și spinii acestor electroni trebuie să fie opuși sau antiparaleli. Astfel de electroni sînt denumiți *cuplați* (pari). De exemplu, la atomul de litiu, starea cu cea mai redusă energie, adică *starea fundamentală (normală)*, este cea în care doi electroni se află pe orbitalul $1s$ și un electron pe orbitalul $2s$.

În cazul atomului de azot, trebuie să se repartizeze pe orbitali șapte electroni. Primii patru se vor găsi pe orbitalii $1s$ și $2s$, apoi trebuie decis cum să se repartizeze

restul de trei electroni între cei trei orbitali $2p$ degeneraţi. În acest caz, regula maximei multiplicităţi a lui Hund arată că starea de cea mai redusă energie se obţine atunci cînd pe fiecare orbital este situat cîte un electron, fiecare electron avînd acelaşi număr cuantic de spin, adică spini paraleli. Astfel, la atomul de azot, fiecare orbital $2p$ conţine un electron şi toţi electronii au acelaşi spin. În mod similar, atomul de oxigen va avea doi electroni în unul din cei doi orbitali $2p$, iar restul orbitalilor $2p$ vor conţine fiecare cîte un electron, spinii a doi electroni necuplaţi fiind paraleli.

Trebuie remarcat că numărul electronilor necuplaţi din atomii de azot şi de oxigen, în stările lor normale, este egal cu covalenţa elementului, şi acelaşi lucru se aplică şi la fluor. La atomii de beril, bor şi carbon, în stările lor fundamentale există însă respectiv, 0, 1 şi 2 electroni necuplaţi, iar valenţele acestor elemente sînt respectiv 2, 3 şi 4. În aceste cazuri, unul dintre electronii $2s$ este promovat pe un orbital $2p$ vacant, atunci cînd atomul intră în combinaţie cu un alt atom, acest lucru fiind discutat mai detaliat într-un subcapitol următor.

D. ORBITALI MOLECULARI

Deoarece ecuaţia de undă poate fi rezolvată exact numai în cazul sistemelor foarte simple, cînd se examinează moleculele este necesar să se folosească metode de aproximaţie. Au fost aplicate cu foarte bune rezultate două metode destul de diferite, metoda orbitalilor moleculari şi metoda legăturilor de valenţă care vor fi prezentate în capitolul de faţă şi în cele următoare.

În teoria orbitalilor moleculari, se face ipoteza că principiile expuse mai sus, referitoare la orbitalii atomici, se pot aplica şi la molecule, numai cu unele modificări neînsemnate. Se admite că fiecărui electron dintr-o moleculă i se poate atribui un orbital molecular, care diferă de orbitalul atomic prin aceea că este bicentric sau policentric, altminteri fiind similar cu orbitalul atomic. Conform cu principiul lui Pauli, fiecare orbital poate con-

Scanned with OKEN Scanner

ține cel mult doi electroni, ai căror spini trebuie să fie opuși sau antiparaleli.

La o moleculă biatomică $A - B$, orbitalul molecular din zona fiecărui atom va semăna cu un orbital atomic al acelui atom. În consecință, se admite că reprezentarea aproximativă a unui orbital molecular va fi o combinație liniară de orbitali atomici (L.C.A.O.)[1], care se poate exprima prin

$$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B \qquad (2.3)$$

în care ψ_A și ψ_B sînt orbitalii atomici, iar c_A și c_B sînt niște constante alese în așa fel, încît să se obțină cea mai redusă energie a orbitalului molecular. Nu toți orbitalii atomici se combină efectiv pentru a se obține orbitalii moleculari, avînd loc numai o combinație redusă sau chiar de loc, dacă nu se îndeplinesc următoarele condiții:

1) ψ_A și ψ_B trebuie să fie orbitali de energii similare în atomii izolați respectivi;

2) orbitalii atomici trebuie să se întrepătrundă cît mai mult posibil;

3) orbitalii atomici trebuie să aibă aceeași simetrie față de axa internucleară $A-B$.

Din cauza celei de-a treia condiții, este important semnul lui ψ în diferitele zone ale orbitalilor p și d. Să presupunem că axa internucleară este axa x și că ψ_A este un orbital $2s$, iar ψ_B este un orbital $2p_z$. Indiferent de semnul lui ψ_A, acesta va fi simetric față de axa x în timp ce ψ_B va avea semne opuse pe laturile opuse axei, adică este nesimetric față de axă, astfel că între acești doi orbitali nu va interveni nici o combinare. Alternativ, se poate spune că, din cauza semnelor diferite ale lui ψ_B în cele două zone ale orbitalului p, întrepătrunderea în fiecare zonă este egală, dar de semn opus, așa că întrepătrunderea netă este zero (vezi fig. 2). O cauză similară împiedică combinarea efectivă a orbitalilor s cu orbitalii p_y, dar dacă orbitalii p_x sînt simetrici față de axa internucleară, este posibilă o combinare între orbitalii s și orbi-

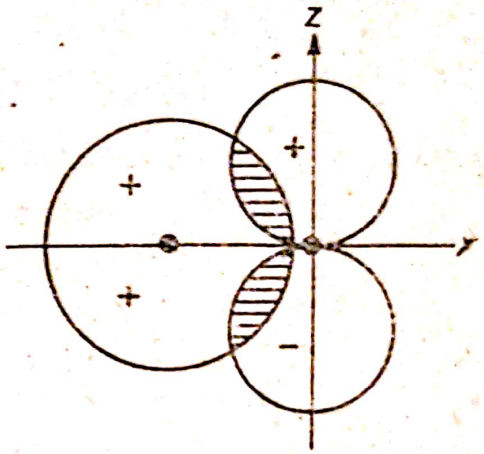
[1] Prescurtarea din lb. engleză: Linear Combination of Atomic Orbitals.

Scanned with OKEN Scanner

talii p_x din motive de simetrie; în unele cazuri însă nu va fi posibilă, din alte motive.

Deoarece ψ este o măsură a „densității" electronice în fiecare punct, se poate face presupunerea că este format din contribuțiile separate ale lui ψ^2_A și ψ^2_B, în rapor-

Fig. 2. Înrepătrunderea diferențială nulă a orbitalilor $2s$ și $2p_z$.



tul $c^2_A : c^2_B$. Acest lucru este numai aproximativ adevărat, dar constituie o noțiune folositoare pentru o reprezentare calitativă.

În cazul unei molecule biatomice homonucleare (în care atomii A și B sînt identici), trebuie să se atribuie sarcini egale lui ψ_A și ψ_B, din motive de simetrie, astfel că $c^2_A = c^2_B$, sau $c_A = \pm c_B$. Deoarece coeficienții sînt mărimi relative, se poate nota $c_A = 1$, astfel că $c_B = \pm 1$. Se pot deci forma *doi* orbitali moleculari ψ_I și ψ_{II} din orbitalii atomici ψ_A și ψ_B, obținuți din ecuațiile:

$$\psi_I = \psi_A + \psi_B; \tag{2.4}$$

$$\psi_{II} = \psi_A - \psi_B. \tag{2.5}$$

Reprezentările grafice ale lui ψ_I și ψ_{II} sînt arătate în fig. 3, pentru combinarea a doi orbitali s, doi orbitali p_x și doi orbitali p_z.

În fiecare caz, semnul pozitiv din ecuația (2.4) are ca rezultat formarea unei „densități" electronice în zona dintre cele două nuclee, iar semnul negativ din ecuația (2.5) are ca rezultat slăbirea „densității" electronilor în această zonă. Se constată că energia orbitalilor, prezentată prin ecuația (2.4), este inferioară celei a celor doi

Scanned with OKEN Scanner

atomi izolați, de aceea asemenea orbitali sînt denumiți orbitali *de legătură*. În mod similar, energia orbitalilor reprezentată prin ecuația (2.5) este mai mare decît cea a atomilor izolați, și acești orbitali sînt denumiți orbitali

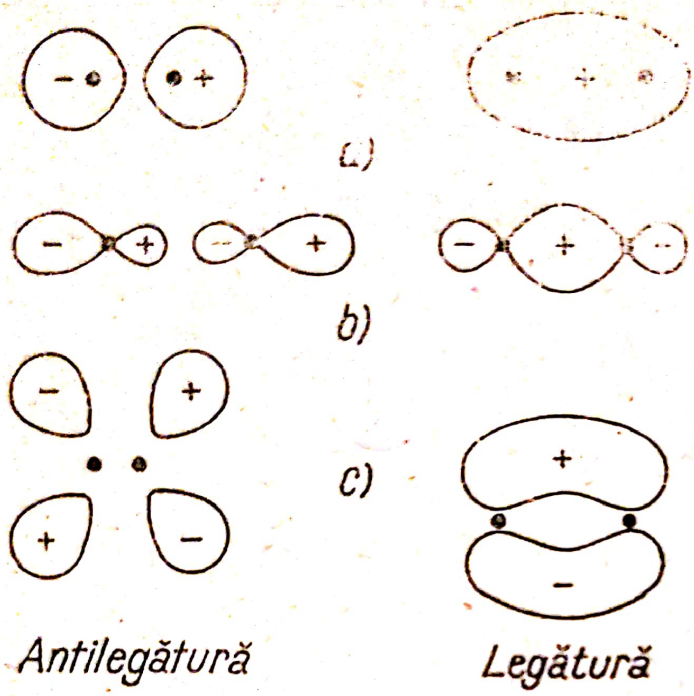


Fig. 3. Orbitali de legătură și de antilegătură, rezultînd :

a — din doi orbitali *s*; *b* — din doi orbitali p_x; *c* — din doi orbitali p_z.

de *antilegătură*. Nivelele de energie ale orbitalilor de legătură și de antilegătură, față de energia atomilor izolați, sînt prezentate schematic în fig. 4, în cazul unei molecule biatomice homonucleare. Calculele arată că E_{II} este totdeauna ceva mai mare decît E_I.

Pe lîngă clasificarea orbitalilor în orbitali de legătură și de antilegătură, este util să mai fie clasificați după si-

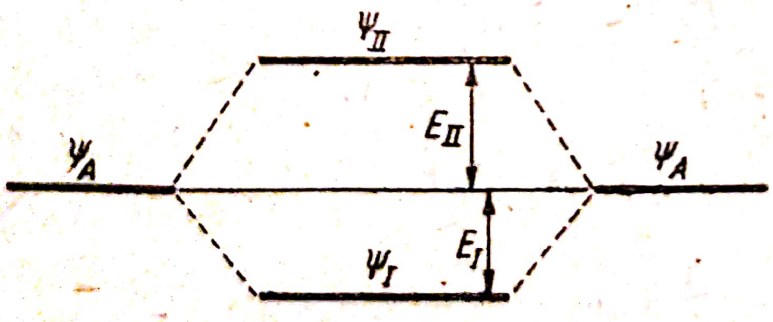


Fig. 4. Nivelele de energie relative ale orbitalilor atomici și moleculari într-o moleculă biatomică homonucleară.

metria față de axa internucleară. Cei patru orbitali produși din combinarea a doi orbitali *s* sau a doi orbitali p_x sînt toți simetrici față de această axă și sînt denumiți orbitali σ. Pe de altă parte, cei doi orbitali moleculare

rezultați din combinarea a doi orbitali atomici p_z sînt nesimetrici față de această axă și sînt denumiți orbitali π.

În cele ce urmează se va vedea că orbitalii π sînt foarte importanți pentru reprezentarea compușilor organici nesaturați.

Din studiul spectrelor moleculelor biatomice este posibil să se alcătuiască o serie de orbitali moleculari în ordinea crescîndă a energiei lor, la elementele din prima perioadă scurtă a sistemului periodic al elementelor. În înșiruirea de mai jos, orbitalii moleculari sînt notați după simetria lor față de axa internucleară, urmată de notația orbitalilor atomici din care sînt formați, iar orbitalii de antilegătură sînt marcați cu asterisc. Astfel, orbitalii de legătură și de antilegătură rezultați din doi orbitali $2p_y$ vor fi notați respectiv cu $\pi_y 2p$ și $\pi_y{}^*2p$.
Ordinea orbitalilor moleculari este următoarea:

$\sigma 1s$; σ^*1s; $\sigma 2s$; σ^*2s; $\sigma 2p$; $\pi_y 2p$; $\pi_z 2p$; $\pi_y{}^*2p$; $\pi_z{}^*2p$; σ^*2p. Nivelele exacte ale orbitalilor $\sigma 2p$ și $\pi_y 2p$ și $\pi_z 2p$ vor varia în oarecare măsură de la moleculă la moleculă, dar diferența dintre ele nu este mare.

Se poate folosi această înșiruire pentru a constitui molecule într-un fel foarte asemănător celui pentru construirea atomilor. Dacă se consideră că două nuclee atomice sînt reunite astfel încît se află la distanța de echilibru, atunci electronii vor fi astfel repartizați în orbitalii moleculari, încît să fie cîte doi electroni de spin opus în fiecare orbital, pînă cînd sînt repartizați toți. În molecula de hidrogen, cei doi electroni se vor găsi în orbitalul de legătură $\sigma 1s$ cînd molecula este în starea de cea mai redusă energie. Deoarece energia sistemului este, în acest caz, inferioară față de energia atomilor izolați, molecula este stabilă și se poate considera că cei doi electroni din orbitalul de legătură formează *o legătură simplă*. Dar, dacă se reunesc două nuclee de heliu, cei doi electroni suplimentari vor fi repartizați în orbitalul de antilegătură σ^*1s la care, așa cum am văzut mai înainte, E_{II} este ceva mai mare decît E_I, încît energia totală a sistemului este ceva mai mare decît cea a atomilor izolați. În consecință, molecula este instabilă și se disociază în cei doi atomi. Singura cale pentru ca molecula He_2 să poată fi stabilizată

Scanned with OKEN Scanner

este de a promova unul dintre electronii orbitalului σ^*1s pe un orbital de legătură de energie mai ridicată, de exemplu, orbitalul $\sigma 2s$. S-ar obține deci trei electroni de legătură și un electron de antilegătură, constituind un exces categoric al celor doi electroni de legătură, corespunzînd la o legătură simplă. Au fost observate spectroscopic multe asemenea stări de excitare ale moleculei He_2, dar toate s-au disociat cînd au ajuns la starea normală.

Molecula de azot conține 14 electroni, astfel că starea normală a moleculei poate fi reprezentată prin:

$$\sigma 1s^2,\ \sigma^*1s^2,\ \sigma 2s^2,\ \sigma^*2s^2,\ \sigma 2p^2,\ \pi_y 2p^2,\ \pi_z 2p^2,$$

în care exponentul ^{2} desemnează doi electroni de spin opus pe un orbital. Efectul real al celor opt electroni din primii patru orbitali va fi foarte slab de antilegătură (antiliant), dar restul de șase electroni sînt toți pe orbitali de legătură, putînd fi identificați ca triplă legătură. Aceasta va fi compusă dintr-un orbital σ și doi orbitali π, denumiți o legătură σ și două legături π. Cei doi electroni suplimentari din molecula de oxigen sînt repartizați pe orbitali de energii mai mari; deoarece orbitalii $\pi_y{}^*2p$ și $\pi_z{}^*2p$ sînt degenerați, pe fiecare orbital se repartizează un electron, spinii fiind paraleli în conformitate cu regula lui Hund. Experiențele confirmă că în stare normală, molecula de oxigen are într-adevăr doi electroni necuplați. Deoarece în acest caz există un exces de numai patru electroni de legătură, aceasta corespunde la o dublă legătură, una fiind legătura σ, cealaltă fiind legătura π.

Pentru o moleculă biatomică heteronucleară (în care A și B sînt diferiți), se obține o reprezentare destul de asemănătoare. Datorită electronegativităților diferite ale lui A și B, coeficienții c_A și c_B din ecuația (2.3) vor diferi, valoarea mai mare fiind asociată orbitalului atomic al celui mai electronegativ atom, deci există o probabilitate mai mare ca electronul să se afle lîngă atomul mai electronegativ, decît lîngă atomul mai puțin electronegativ. Și

Scanned with OKEN Scanner

în acest caz se pot forma orbitali de legătură și de antilegătură, exprimați prin următoarele ecuații:

$$\psi_I = c_A\psi_A + c_B\psi_B; \tag{2.6}$$

$$\psi_{II} = c_A\psi_A - c_B\psi_B. \tag{2.7}$$

Orbitalii moleculari, trasați în fig. 3 pentru o moleculă biatomică homonucleară, vor fi foarte asemănători cu cei ai unei molecule heteronucleare, cu excepția că nu vor mai fi simetrici față de centrul moleculei. Se poate, de asemenea, trasa o diagramă a nivelelor de energie, similară cu cea din fig. 4, dar de obicei nivelele orbitalilor atomici vor fi puțin mai diferite. Deși orbitalii moleculari nu mai sînt simetrici față de centrul moleculei, ei pot însă fi clasificați tot ca orbitali σ și orbitali π, depinzînd de simetria lor față de axa internucleară.

Faptul că c_A și c_B nu sînt egali produce polaritatea moleculei și, dacă raportul c_A^2/c_B^2 diferă foarte mult de unitate, molecula va avea un moment de dipol apreciabil (vezi cap. 8). Dacă A este atomul cel mai electronegativ, molecula poate fi reprezentată prin $A^{\delta-}—B^{\delta+}$. Cînd raportul c_A/c_B este foarte mare, de exemplu, $\geqslant 2$, molecula este foarte polară și, în conformitate cu teoria lui Lewis și Kossel aceasta ar însemna o legătură *ionică (heteropolară)*. Dacă raportul este egal cu unitatea, ca în cazul moleculei homonucleare, se va obține o legătură *covalentă*. Este însă posibilă o întreagă gamă de valori intermediare, încît legăturile nu mai pot fi clasificate în ionice și covalente acestea fiind pur și simplu cazurile extreme, majoritatea legăturilor aflîndu-se undeva între aceste două extreme.

Înainte de a extinde expunerea la moleculele poliatomice, trebuie să examinăm aplicarea teoriei legăturilor de valență la moleculele biatomice.

E. TEORIA LEGĂTURILOR DE VALENȚĂ

În teoria legăturilor de valență, orbitalii moleculari nu joacă nici un rol și se presupune că atomii, împreună cu

electronii, se reunesc pentru a forma molecula. Teoria folosește două noi principii :

a) dacă Ψ_A și Ψ_B sînt soluțiile ecuației de undă pentru două *sisteme* independente, atunci $\Psi_A\ \Psi_B$ este soluția combinată și energia totală E este $E_A + E_B$;

b) dacă există mai multe soluții aproximative ale ecuației de undă, se obține o soluție mai corectă luînd o combinație liniară a acestor două soluții, în care coeficienții c_1, c_2 etc. sînt corectați pentru a se obține următoarea relație :

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 \ldots \qquad (2.8)$$

corespunzătoare stării de cea mai joasă energie. Trebuie să se țină seama de diferența dintre ecuația (2.8) și ecuația (2.3); în (2.8), Ψ_1, Ψ_2 etc. sînt funcții de undă ale sistemului întreg, pe cînd în (2.3), ψ_A și ψ_B sînt orbitalii atomici necesari pentru a forma orbitalii moleculari. Și în acest caz se pot interpreta pătratele coeficienților drept o măsură calitativă a contribuției relative a fiecărei funcții de undă la formarea funcției de undă combinate.

Heitler și London au fost primii care, în 1927, au aplicat această teorie la molecula de hidrogen. Să presupunem că electronul 1 se află la atomul A și electronul 2, la atomul B; în acest caz, la distanțe mari e valabilă relația :

$$\Psi_I = \psi_A(1)\ \psi_B(2), \qquad (2.9)$$

în care ψ_A și ψ_B sînt funcțiile de undă respective ale atomilor de hidrogen A și B, iar indicii (1) și (2) se referă la electronii 1 și 2. Dacă atomii sînt relativ apropiați între ei, energia minimă a sistemului, calculată după această funcție de undă, este numai cu puțin mai mică decît cea a atomilor separați. Dar dacă cei doi atomi sînt foarte apropiați între ei, orbitalii atomici se vor întrepătrunde, astfel că nu vom mai fi siguri că electronul 1 va fi totdeauna apropiat de nucleul atomului A și că electronul 2 va fi lîngă nucleul atomului B. De fapt, nu vom mai putea distinge electronul 1 de electronul 2, deci funcția de undă $\Psi_{II} = \psi_A(2)\ \psi_B(1)$ este tot atît de admisibilă ca $\Psi_I = \psi_A(1)\psi_B(2)$. O soluție mai bună se poate obține luînd în considerare o combinație liniară de Ψ_I și Ψ_{II} :

$$\Psi = c_1\,\Psi_I + c_2\,\Psi_{II}. \qquad (2.10)$$

Scanned with OKEN Scanner

Din motive de simetrie, ponderile lui Ψ_I și Ψ_{II} trebuie să fie egale, astfel că $c_1^2 = c_2^2$. Deci cele două soluții pot fi scrise

$$\Psi_+ = c_1(\Psi_I + \Psi_{II}) = c_1[\psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_A(2)\,\psi_B(1)] \quad (2.11)$$

$$\Psi_- = c_1(\Psi_I - \Psi_{II}) = c_1[\psi_A(1)\,\psi_B(2) - \psi_A(2)\,\psi_B(1)] \quad (2.12)$$

Energia minimă calculată folosind Ψ_+ este cu circa 72 kcal/mol mai mică decît cea a atomilor izolați, adică încă mult inferioară față de valoarea experimentală de circa 109 kcal/mol.

Rezultate și mai bune se obțin printr-o mică modificare a orbitalilor atomici pentru a ține seama de ecranarea nucleului A de nucleul B datorită probabilității mărite de a găsi electroni direct între nuclee și, de asemenea, pentru a ține seama de faptul că orbitalii atomici nu vor mai fi sferic simetrici atunci cînd atomii sînt apropiați între ei. În plus, se obține o îmbunătățire ușoară, incluzînd funcțiile de undă $\psi_A(1)\psi_A(2)$ și $\psi_B(1)\psi_B(2)$ care țin seama de posibilitatea ca ambii electroni să se afle la un singur atom. Aceste modificări au ca rezultat obținerea unei energii minime de circa 95 kcal/mol. Alte îmbunătățiri, în care se ține seama în mod explicit de distanța interelectronică, au ca rezultat obținerea unei energii minime, cu numai 0,5 kcal/mol mai mică decît valoarea experimentală, constituind o demonstrație evidentă a valabilității ecuației de undă.

Moleculele mai complicate nu pot fi rezolvate cu aceeași precizie, dar principiul este același. Atomii sînt reuniți, astfel că orbitalii atomici, fiecare conținînd un electron, se întrepătrund și formează o funcție de undă combinată, de tipul:

$$\Psi = c_1[\psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_A(2)\,\psi_B(1)] + c_2\psi_A(1)\,\psi_A(2) + c_3\psi_B(1)\,\psi_B(2) \quad (2.13)$$

Acest fapt este denumit *cuplarea* electronilor, presupunîndu-se că unul din electroni are spin α, iar celălalt β. Legăturile multiple se formează prin cuplarea a patru sau șase electroni, principiul înterpătrunderii maxime fiind folosit pentru a stabili modul în care acești electroni sînt cuplați. Orbitalii atomici care conțin doi electroni nu vor lua parte la formarea legăturilor, deoarece electronii sînt deja cuplați.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru moleculele biatomice heteronucleare, de obicei funcția (2.13) se simplifică, omițîndu-se unul din ultimii doi termeni. Dacă A este cel mai electronegativ atom din $A—B$, posibilitatea ca ambii electroni să se găsească în B va fi foarte mică, astfel că funcția de undă aproximativă este

$$\Psi = \underbrace{c_1[\psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_A(2)\,\psi_B(1)]}_{\text{(covalent)}} + \underbrace{c_2\psi_A(1)\,\psi_A(2)}_{\text{(ionic)}} \qquad (2.14)$$

Funcția de undă combinată este deci formată dintr-un termen covalent și unul ionic, dar contribuțiile relative ale acestora sînt exprimate prin coeficienții c_1^2 și c_2^2. Interpretarea fizică a acestui fapt este că molecula nu este reprezentată corespunzător nici prin $A—B$, nici prin A^-B^+, iar starea reală a interiorului moleculei se află undeva între aceste două extreme. Din cauza analogiilor cu sistemele mecanice, se obișnuiește să se spună că există o „rezonanță" între cele două structuri $A—B$ și A^-B^+. Aceasta, *în nici un caz*, nu înseamnă că fiecare moleculă există parte din timp ca moleculă covalentă și parte din timp ca moleculă ionică. Toate moleculele există tot timpul într-o stare undeva între aceste două extreme. Spre deosebire de tautomerie, rezonanța nu este un fenomen și apare ca o consecință a formalismului matematic al teoriei legăturii de valență.

Funcția de undă Ψ_-, definită prin (2.12), duce la o energie mai ridicată decît cea legată de Ψ_+, exprimînd astfel starea excitată a moleculei. Așa cum am văzut în paragraful *C*, funcția de undă totală este exprimată prin coordonate spațiale și de spin iar, de obicei, funcția de undă totală se consideră de forma :

$$\Psi\,\text{total} = \Psi\,\text{spațial} \times \Psi\,\text{spin}. \qquad (2.15)$$

Există diferite posibilități în privința funcțiilor de undă de spin; dacă ambii electroni au același spin, α sau β, Ψ spin poate fi exprimat prin $\alpha(1)\,\alpha(2)$ sau $\beta(1)\,\beta(2)$. Dacă însă spinii sînt diferiți, atunci atît $\alpha(1)\beta(2)$, cît și $\alpha(2)\beta(1)$ sînt funcții de undă egal acceptabile din cauza imposibilității

Scanned with OKEN Scanner

de a se distinge electronii, iar combinațiile posibile se obțin prin :

$$\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \text{ și} \tag{2.16}$$

$$\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1). \tag{2.17}$$

Din cele patru funcții de undă de spin posibile numai cele exprimate prin (2.17) sînt simetrice față de permutarea electronilor. Ele pot fi acum combinate cu funcțiile de undă spațiale simetrice și antisimetrice exprimate respectiv prin (2.11) și (2.12), dar unele combinații sînt interzise pe baza principiului lui Pauli. Într-o formă mai generală, acest principiu arată că funcția de undă totală trebuie să fie asimetrică la permutarea electronilor între ei. De aceea, dacă funcția de undă spațială este simetrică, funcția de undă de spin trebuie să fie antisimetrică și invers. Aceasta limitează combinațiile la următoarele :

$$\Psi_+ \times [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \tag{2.18}$$

$$\Psi_- \times [\alpha(1)\alpha(2)]; \quad \Psi_- \times [\beta(1)\beta(2)]; \quad \Psi_- \times [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \tag{2.19}$$

Se observă deci că funcția de undă a stării fundamentale poate avea numai o funcție de spin, pe cînd funcția de undă a stării excitate are trei funcții de spin. Deoarece energia unei stări depinde în mare măsură de funcția de undă de spațiu, se poate spune că starea fundamentală a moleculei este un *singlet* (o funcție de undă de spin) și că starea excitată este un *triplet* (trei funcții de undă de spin). Multiplicitatea acestor stări este respectiv unu și trei și, în general, multiplicitatea unei stări este egală cu numărul funcțiilor de undă de spin legate de stare.

În ecuația (2.14), omiterea unuia dintre termenii ionici s-a făcut pe bază de criterii chimice. La molecule mai mari, funcția completă de undă de spațiu conține mai mulți termeni, dar și în acest caz criteriile chimice ne dau posibilitatea de a păstra numai acei termeni pe care proprietățile moleculei arată că ar putea fi importanți.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru explicarea completă a orbitalilor moleculari ai unei molecule poliatomice, se presupune că nucleele sînt mai întîi situate în pozițiile respective de echilibru și că apoi electronii sînt plasați în perechi pe orbitali, în ordinea crescîndă de energie, pînă cînd se fixează toți. Se presupune că orbitalii moleculari sînt policentrici, adică oricare electron pe oricare orbital poate să se afle în regiunea oricărui atom din moleculă.

Din mai multe motive, este convenabil să se păstreze noțiunea de legătură chimică și să se vorbească de orbitali moleculari bicentrici, *localizați*, în care se presupune că electronii sînt situați în zona dintre cei doi atomi. Orbitalii moleculari localizați provin din întrepătrunderea orbitalilor atomici ai atomilor învecinați, astfel că în molecula de apă, ei apar prin întrepătrunderea orbitalilor $1s$ ai atomilor de hidrogen cu orbitalii $2p_x$ și $2p_y$ ai atomului de oxigen, așa cum se arată în fig. 5.

Această schemă simplă arată că în molecula de apă, unghiul dintre valențe ar trebui să fie de 90°, în timp ce experimental se constată a fi de 104,5°. Vom vedea mai tîrziu că aceasta se datorește, în parte, forțelor de repulsie dintre electroni și, în parte, faptului că electronii $2s$ ai atomului de oxigen sînt, de asemenea, în oarecare măsură implicați

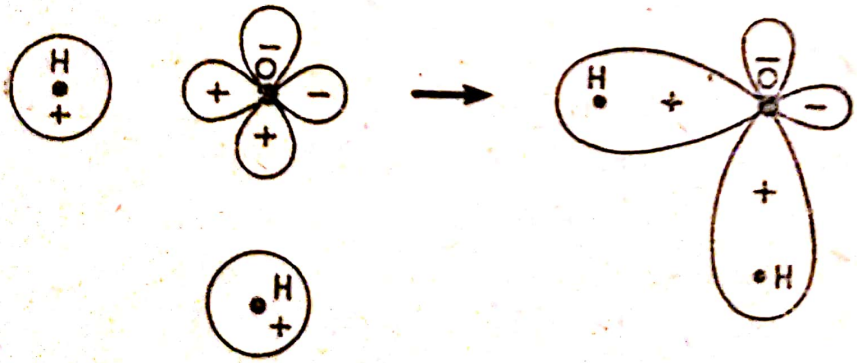


Fig. 5. Orbitali moleculari în H_2O.

în formarea legăturilor. Explicarea similară a structurii moleculei de amoniac prevede că cele trei legături vor fi la 90° între ele, pe cînd experimental, unghiul dintre legături este de circa 108°. Și în acest caz, faptul se datorește

Scanned with OKEN Scanner

participării celor doi electroni $2s$ ai atomului de azot la formarea legăturii.

În subcapitolul C, am văzut că, deşi în stare fundamentală atomul de carbon conţine numai doi electroni necuplaţi, covalenţa lui este patru. Deoarece covalenţa este egală cu numărul de orbitali conţinînd numai un electron, această covalenţă poate fi realizată numai excitînd un electron de pe orbitalul $2s$, complet ocupat, pe orbitalul $2p$ neocupat, proces care necesită un consum considerabil de energie. Aceasta este mai mult decît compensată, prin reducerea energiei care rezultă din formarea a patru valenţe, în loc de două. Ar fi deci de aşteptat ca legătura formată prin folosirea orbitalului $2s$ să difere de cele trei formate folosind cei trei orbitali $2p$, dar experienţa arată că toate cele patru legături sînt echivalente la unii compuşi cum sînt metanul şi tetraclorura de carbon.

Pentru a înlătura această dificultate, se face uz de faptul că dacă ψ_1 şi ψ_2 sînt soluţiile ecuaţiei de undă pentru un atom izolat, corespunzînd la stări de energie egale, atunci orice combinaţie liniară a acestor soluţii este, de asemenea, o soluţie a ecuaţiei. Dacă nivelele de energie ale atomului izolat sînt modificate prin apropierea de alţi atomi, diferenţa de energie destul de mică dintre orbitalii $2s$ şi $2p$ poate fi neglijată, iar noii orbitali pot fi formaţi din orbitalii $2s$ şi $2p$, avînd forma generală :

$$\psi = c_1\psi_{2s} + c_2\psi_{2px} + c_3\psi_{2py} + c_4\psi_{2pz} \qquad (2.20)$$

Sînt posibili patru asemenea orbitali şi, în fiecare caz, pătratul fiecărui coeficient este 0,25, astfel încît noii orbitali sînt formaţi în proporţii egale din orbitalul $2s$ şi din fiecare din orbitalii $2p$. Deci orbitalii sînt *echivalenţi* şi, deoarece sînt formaţi dintr-un orbital s şi trei orbitali p, ei sînt denumiţi *orbitali hibrizi* sp^3. Orbitalii formează un tetraedru în jurul atomului şi, din cauza caracterului lor puternic direcţional, se întrepătrund eficient cu alţi orbitali atomici pentru a forma valenţele (vezi fig. 6).

Cu ajutorul acestei reprezentări a orbitalilor hibrizi sp^3, este posibil acum să se înţeleagă stereochimia compuşilor de carbon saturaţi, în care toate unghiurile dintre legături sînt foarte apropiate de unghiul tetraedric de 109°28′.

Scanned with OKEN Scanner

La etilenă și la alte molecule conținînd o dublă legătură se constată că unghiul HCH este aproximativ 120°, astfel că orbitalii atomici ai atomului de carbon nu pot fi reprezen-

Fig. 6. Formarea orbitalului molecular dintr-un orbital atomic hibrid.

tați prin orbitalii hibrizi sp^3. Dar, dacă orbitalii hibrizi sînt formați numai din orbitali $2s$, $2p_x$ și $2p_y$, printr-un procedeu similar se ajunge la trei orbitali hibrizi sp^2, situați într-un plan în unghi drept cu orbitalul $2p_z$ și avînd un unghi de 120° între ei. Se poate deci reprezenta molecula de etilenă ca avînd doi din orbitalii sp^2 folosiți la formarea legăturilor C—H, al treilea fiind folosit pentru o legătură σC—C. Fiecare atom de carbon va avea deci un electron în orbitalul $2p_z$ și întrepătrunderea acestora va forma o legătură π. Deoarece orbitalii $2p_z$ sînt perpendiculari pe planul orbitalilor sp^2, întrepătrunderea celor doi orbitali $2p_z$ este posibilă numai dacă toți atomii se află în același plan și nu are loc o rotație în jurul legăturii C—C. Asemenea orbitali hibrizi se pot folosi pentru a reprezenta molecula BCl_3, care este coplanară, avînd unghiul Cl—B—Cl de 120° (vezi fig. 7).

Poate fi exprimată și o altă formă de orbital hibrid, folosindu-se chiar orbitalii $2s$ și $2p_x$. Aceștia sînt denumiți

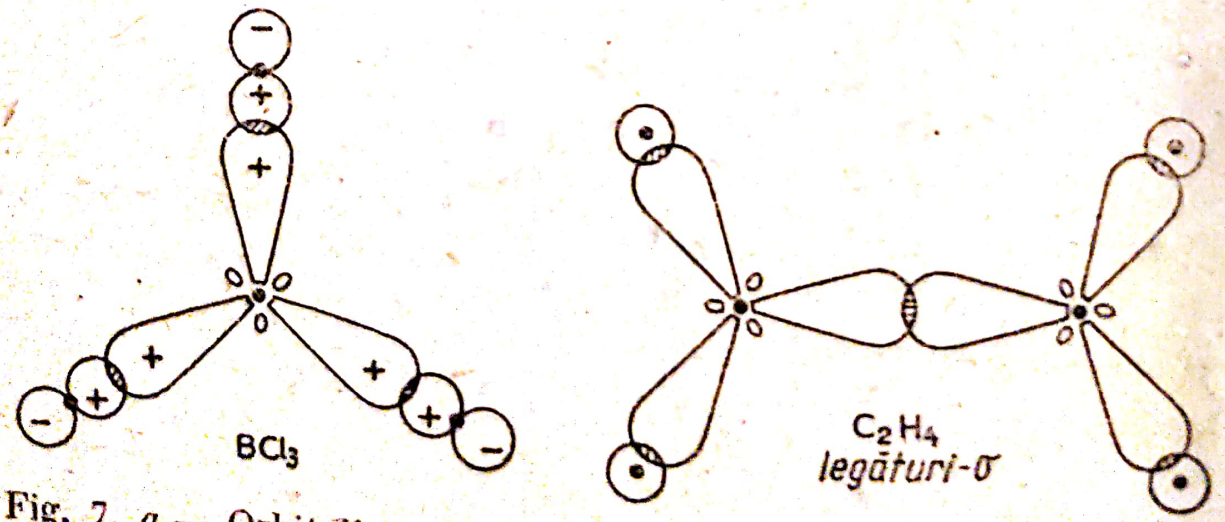


Fig. 7. *a* — Orbitali moleculari în BCl_3; *b* — orbital σ în C_2H_4.

orbitali hibrizi *sp* și în acest caz doi orbitali echivalenți pot fi reprezentați ca dirijați în direcții diametral opuse. Asemenea orbitali se pot folosi la reprezentarea moleculei de acetilenă, în care fiecare atom de carbon folosește un orbital hibrid *sp* pentru a forma o legătură C—H și altul pentru a forma o legătură C—C, avînd ca rezultat o moleculă liniară. Întrepătrunderea orbitalilor $2p_x$ și $2p_z$ ai fiecărui atom de carbon are ca rezultat două legături π și rotația liberă este și în acest caz împiedicată în jurul legăturii carbon-carbon. Cu asemenea orbitali hibrizi se poate reprezenta molecula $BeCl_2$, care este liniară.

Dacă $n \geqslant 3$, pot fi folosiți și electronii *d* pentru a forma orbitali hibrizi echivalenți, în tabelul următor indicîndu-se cîteva din cele mai obișnuite exemple :

Orbitalul hibrid	Configurația	Exemplu
dsp^2	Pătrată în același plan	$PtCl_4$
dsp^3	Dublă piramidă triunghiulară	PCl_5
d^2sp^3	Octaedrică	$[Fe(CN)_6]$

În legătură cu orbitalii hibrizi, trebuie remarcate cîteva puncte importante :

1) numărul orbitalilor hibrizi formați este egal cu numărul orbitalilor atomici simpli din care au fost formați;

2) dacă trebuie să se facă o alegere a orbitalilor hibrizi cu care să se reprezinte o moleculă, de exemplu, orbitalii sp^2 sau sp^3 la atomul de carbon din etilenă, cea mai bună reprezentare se obține alegînd orbitalii care dau întrepătrundere maximă cu orbitalii atomici ai celorlalți atomi, producînd astfel cele mai puternice legături;

3) proprietățile direcționale ale orbitalilor hibrizi au ca urmare o tendință a electronilor din orbitali diferiți de a se menține cît mai separați posibil;

4) formarea de orbitali hibrizi nu este un fenomen și nu se petrece în realitate cînd un atom, cum este carbonul, formează legături. Deși este necesară o cantitate considerabilă de energie pentru a excita un electron din orbitalul 2*s* să treacă într-un orbital 2*p* vacant, spectroscopic s-au

Scanned with OKEN Scanner

observat tranziții de acest tip. Dar niciodată un atom de carbon, în stare izolată, nu are electroni repartizați în orbitali hibrizi. Noțiunea de orbitali hibrizi rezultă numai atunci cînd se studiază formarea de legături, orbitalii hibrizi constituind o formă matematică convenabilă a orbitalilor atomici care se folosesc pentru a putea prestabili stereochimia moleculelor. De aceea, hibridizarea poate fi comparată cu rezonanța din teoria legăturilor de valență, căci ambele noțiuni rezultă numai din modul rezolvării matematice a problemei. Dacă se renunță la noțiunea orbitalilor moleculari *localizați* și se reprezintă o moleculă prin orbitali moleculari delocalizați, nu mai este necesar să se recurgă la folosirea de orbitali hibrizi.

În toate cazurile de hibridizare examinate mai sus, orbitalii hibrizi sînt echivalenți. Dar, folosind un procedeu similar, este posibil ca din aceeași orbitali atomici să se mai formeze și alți orbitali hibrizi, astfel încît nu toți orbitalii atomici sînt echivalenți. Cea mai bună reprezentare a unei molecule cum este CH_3Cl se obține construind trei orbitali hibrizi echivalenți și un orbital puțin diferit, ultimul fiind folosit la construcția orbitalului molecular localizat C—Cl. Acești orbitali diferă puțin de orbitalii sp^3 echivalenți, deoarece unghiul H—C—H este numai cu puțin mai mare decît unghiurile dintr-un tetraedru.

O apreciere corectă a contribuției orbitalilor 2*s* la orbitalii hibrizi, folosiți la construcția orbitalilor moleculari localizați, se poate obține pornind de la unghiul dintre valențele din moleculă. În tabelul următor se poate vedea modificarea în funcție de creșterea aportului 2*s*, în cazul orbitalilor echivalenți :

Orbitali	*p* simplu	sp^3	sp^2	*sp*
Contribuție 2*s*	0%	25%	33%	50%
Unghiul dintre legături	90°	109,5°	120°	180°

S-ar putea deci ca unghiul de circa 108°, constatat în molecula de amoniac, să fie explicat prin existența a trei orbitali hibrizi echivalenți, fiecare cu o contribuție cu ceva

Scanned with OKEN Scanner

mai puțin de 25% din orbitalul 2*s* al atomului de azot și care sînt folosiți la formarea orbitalilor moleculari localizați din orbitalii atomici ai hidrogenului. Restul de orbitali va conține perechea solitară de electroni și va include o contribuție mai mare de la orbitalul 2*s*. Se poate folosi un raționament similar pentru a explica unghiul de 104,5° observat la molecula de apă, în care trei orbitali hibrizi folosiți pentru a forma orbitali moleculari vor avea o contribuție ceva mai mică de la orbitalii 2*s* ai atomului de oxigen.

Deoarece orbitalii hibrizi sînt puternic direcționali, aproape totdeauna se poate obține o legătură mai puternică, construind orbitalul molecular localizat din orbitali hibrizi. Totuși trebuie remarcat că orbitalii hibrizi sînt importanți numai pentru descrierea orbital moleculară a moleculelor prin orbitali *localizați*, adică orbitali bicentrici. Descrierea prin legături de valență a moleculelor poliatomice pleacă, de asemenea, de la presupunerea că se poate obține o legătură prin întrepătrunderea orbitalilor hibrizi și, deși rezolvarea matematică a problemei este diferită, stereochimia unei molecule, pe baza oricăreia din teorii, va depinde de alegerea orbitalilor hibrizi atomici folosiți la formarea legăturilor.

G. SISTEME CONJUGATE

Deși multe molecule sînt caracterizate satisfăcător prin orbitalii localizați sau legături, această reprezentare nu se poate aplica la o mare categorie de molecule în care există legături multiple. Cel mai cunoscut exemplu de acest fel este molecula benzenului, care se constată experimental că este plană, atomii de carbon formînd un hexagon regulat.

Forma generală a moleculei se poate explica presupunînd că legăturile C—C sînt formate prin întrepătrunderea orbitalilor hibrizi sp^2 la fiecare atom, al treilea orbital fiind folosit la formarea legăturii C—H (de comparat cu etilena). Prin aceasta, fiecare atom va rămîne cu un electron necuplat în orbitalul $2p_z$, a cărui axă este perpendiculară pe planul moleculei. Orbitalul $2p_z$ al fiecărui atom

Scanned with OKEN Scanner

de carbon se va întrepătrunde egal cu orbitalii $2p_z$ ai celor doi atomi de carbon alăturați. În consecință, nu se mai poate vorbi de orbitali π localizați între doi atomi de carbon, dar se poate reprezenta molecula prin orbitali π complet delocalizați, incluzînd toți cei șase atomi de carbon și avînd forma generală :

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots c_6\psi_6 \qquad (2.21)$$

în care indicii 1...6 se referă la atomi de carbon diferiți. Acești orbitali sînt reprezentați grafic în fig. 8.

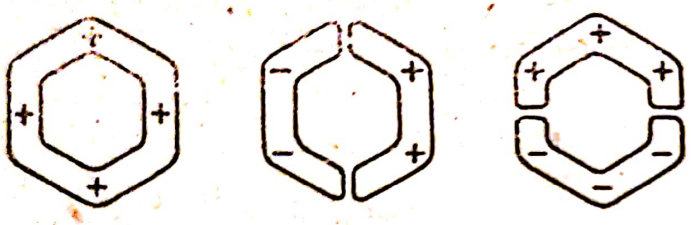


Fig. 8. Cei trei orbitali de legătură π din benzen. Orbitalii au puncte nodale în planul hîrtiei; părțile din orbitalii de sub planul hîrtiei vor fi identice ca formă, dar de semn opus celor din regiunile de deasupra planului hîrtiei, acestea fiind reprezentate în figură.

Deoarece s-au considerat șase orbitali atomici, se pot forma șase orbitali moleculari de acest tip, din care trei sînt orbitali de legătură și trei, de energie mai mare, sînt orbitali de antilegătură. În starea fundamentală a moleculei, cei șase electroni vor ocupa cei trei orbitali de legătură. Energia moleculei, calculată presupunînd că orbitalii π sînt delocalizați, este remarcabil mai mică decît cea obținută, presupunînd că molecula conține trei orbitali π localizați. Se constată că acest lucru este valabil la toate moleculele conjugate, de exemplu, la butadienă, poliene și unii derivați ai hidrocarburilor aromatice.

Prin această reprezentare se explică și faptul că toate legăturile C—C din benzen au o lungime de 1,39 Å, mai mică decît lungimea legăturii simple, de 1,54 Å constatată la etan, și mai mare decît lungimea dublei legături, de 1,33 Å, constatată la etilenă.

În descrierea benzenului prin metoda legăturilor de valență, funcția de undă combinată este formată din funcțiile de undă ale stărilor ipotetice ale moleculei (vezi ecuația 2.8). După cum s-a arătat, contribuția fiecărei structuri la funcțiile de undă combinate este exprimată prin valoarea pătratului coeficientului funcției de undă corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Se obține o bună reprezentare a moleculei de benzen, considerînd contribuțiile următoarelor cinci structuri care sînt denumite structuri *canonice*.

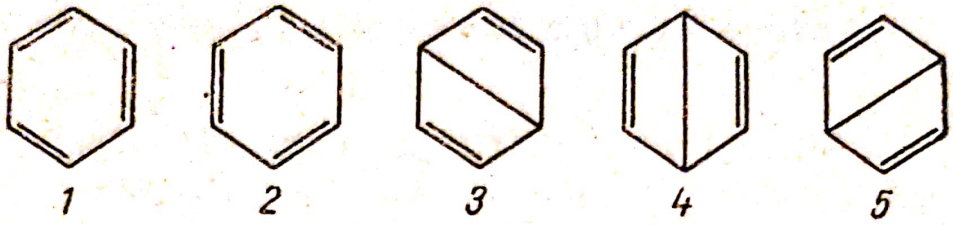


Fig. 9. Structurile canonice ale benzenului

Din motive de simetrie, contribuțiile structurilor 1 și 2 vor fi identice, iar cele ale structurilor 3, 4 și 5 vor fi egale, funcția de undă combinată avînd forma :

$$\Psi = c_1(\Psi_1 + \Psi_2) + c_2(\Psi_3 + \Psi_4 + \Psi_5) \qquad (2.22)$$

Calculele făcute pe baza acestei funcții de undă arată că fiecare structură Kekulé contribuie cu ceva mai puțin de 40%, iar fiecare structură Dewar, cu circa 7%, la funcția de undă combinată. În mod curent, se poate spune că între aceste structuri există rezonanță, ținînd seama că toate sînt structuri ipotetice și că structura reală a moleculei se află undeva între ele.

În compușii aromatici substituiți sînt incluse și contribuții ale structurilor ionice, iar în cazul anilinei, structurile canonice cele mai importante sînt cele arătate în fig. 10.

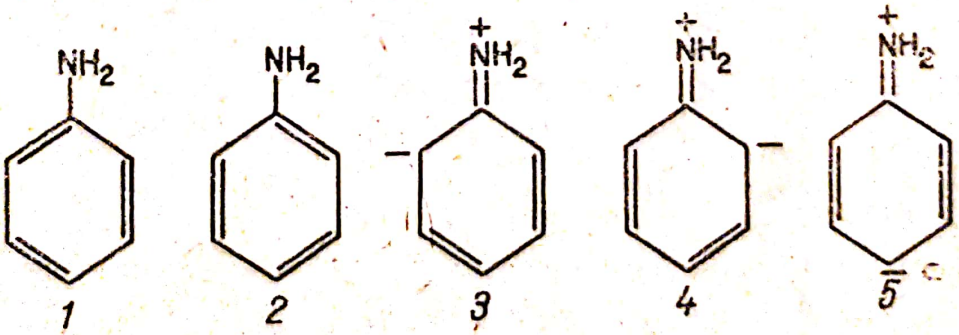


Fig. 10. Structurile canonice ale anilinei.

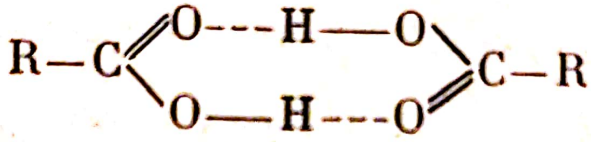
Includerea structurilor 3, 4 și 5 dă posibilitatea prevederii unei sarcini net negative în pozițiile *orto* și *para* ale moleculei.

Scanned with OKEN Scanner

Prin aceasta se explică ușurința cu care aceste poziții sînt atacate de reactanții electrofili (încărcați pozitiv).

H. LEGĂTURA DE HIDROGEN

Un tip complet diferit de legătură, avînd caracter în întregime electrostatic, este *legătura de hidrogen*. La multe molecule, în care atomul de hidrogen este legat de un atom de azot sau de oxigen, atomul de hidrogen se comportă ca și cum ar forma două legături. De exemplu, acizii carboxilici există sub formă de dimeri în solvenții organici :



Hidrogenul nu poate forma mai mult de o legătură covalentă și legătura suplimentară rezultă numai din atracția electrostatică dintre atomul de hidrogen și un alt atom electronegativ. Din cauza electronegativității ridicate a oxigenului și a azotului, atomul de hidrogen, legat de un atom de oxigen sau de azot, va avea tendința să fie încărcat pozitiv și va forma ușor legături electrostatice cu alți atomi electronegativi din apropiere. Această legătură electrostatică este denumită legătură de hidrogen și nu trebuie confundată cu legătura existentă în molecula de hidrogen.

Legătura de hidrogen este foarte slabă, în comparație cu legătura covalentă normală, energia ei fiind de obicei în jur de 6 kcal/mol. Formarea acestei legături slăbește în oarecare măsură legătura covalentă dintre hidrogen și atomul de oxigen sau de azot. Legătura de hidrogen este foarte importantă în multe sisteme biologice și este cauza asocierii unor lichide cum sînt apa și alcoolii alifatici. De asemenea, ea joacă un rol important în structura cristalină a multor compuși organici și a unor hidrați ai sărurilor anorganice.

Scanned with OKEN Scanner

III

Spectrele moleculelor biatomice

A. SPECTRUL ELECTROMAGNETIC

Dacă se trece un fascicul de lumină albă printr-o prismă de cuarț sau de sticlă, el este desfăcut în benzi de lumină colorată, formînd un *spectru*. Un capăt al spectrului este albastru-violet, iar celălalt este roșu și deoarece acest spectru poate fi văzut cu ochiul liber, este denumit *regiune vizibilă*. Dacă se folosesc plăci fotografice, este posibil să se detecteze radiații dincolo de ambele capete ale regiunii vizibile. Regiunea de dincolo de capătul albastru-violet este denumită regiune *ultravioletă*, iar cea de dincolo de capătul roșu, regiune *infraroșie*. Mai departe, dincolo de regiunea ultravioletă, este regiunea radiațiilor X, iar dincolo de regiunea infraroșie se află regiunile de *microunde* și de *unde radio*. Toate aceste regiuni formează *spectrul electromagnetic*.

Întreaga radiație electromagnetică se mișcă cu aceeași viteză c, egală cu 3×10^{10}cm $\cdot$ s^{-1}, și legată de lungimea de undă λ și frecvența ν, prin ecuația :

$$c = \lambda \times \nu \qquad (3.1)$$

în care λ și ν sînt exprimați respectiv în cm și s^{-1}. În cazul radiațiilor ultraviolete și vizibile, deseori lungimea de undă se exprimă în *ångströmi*, prescurtat Å, un ångström fiind egal cu 10^{-8}cm. Deoarece sînt necesare numere foarte mari în cazul exprimării în s^{-1}, frecvența se exprimă uzual în numere de undă, cm^{-1} egale cu inversul lungimii de undă, exprimată în cm. Astfel pentru lumina galbenă, $\lambda = 6 \times 10^{-5}$cm $= 6000$ Å, iar $\nu = 5 \times 10^{-14}$ s^{-1} $= 1{,}67 \times 10^{4}$ cm^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

Energia, exprimată în ergi, a unui foton de lumină de frecvență νs^{-1} este $E = h\nu$, în care h este constanta lui Planck și este egală cu $6{,}62 \times 10^{-27}$ erg·s. Dacă fiecare moleculă dintr-un mol de gaz absoarbe o cuantă de radiație, energia totală absorbită va fi $Nh\nu$ ergi, în care N este numărul lui Avogadro și este egal cu $6{,}02 \times 10^{23}$. Dacă se împarte această mărime cu $4{,}18 \times 10^{7}$, energia este exprimată în calorii · mol^{-1}, iar diversele energii corespunzătoare diferitelor regiuni din spectru sînt arătate în tabelul 1.

Tabelul 1

Regiunea spectrului	Lungimea de undă (cm)	Frecvența (s^{-1})	Energia (cal · mol^{-1})
Radiații X	1×10^{-8}	3×10^{18}	$2{,}86 \times 10^{8}$
Ultravioletă	3×10^{-5}	1×10^{15}	$9{,}53 \times 10^{4}$
Galbenă	6×10^{-5}	5×10^{14}	$4{,}76 \times 10^{4}$
Infraroșie	6×10^{-4}	5×10^{13}	$4{,}76 \times 10^{3}$
Microunde	10	3×10^{9}	$2{,}86 \times 10^{-1}$
Unde radio	3×10^{4}	1×10^{6}	$9{,}53 \times 10^{-5}$

Spectrele pot fi studiate atît în absorbție, cît și în emisie. Pentru a se obține un spectru de absorbție, radiația continuă de la o sursă, de exemplu, un filament incandescent, se trece printr-un tub conținînd gazul de cercetat, apoi se concentrează pe fanta unui spectrometru. După trecere printr-un colimator, radiația străbate o prismă sau o rețea de difracție, înainte de a ajunge la dispozitivul de înregistrare. Prisma este din cuarț, pentru radiațiile ultraviolete, din sticlă, pentru radiațiile vizibile și din fluorină sau sare gemă, pentru radiația infraroșie. Pentru a înregistra radiația vizibilă sau ultravioletă, se folosește o placă fotografică sau o celulă fotoelectrică, iar pentru radiația infraroșie, un termocuplu.

Spectrele de emisie pot fi observate numai dacă se aplică o anumită energie moleculei, sursele obișnuite pentru obținerea unor asemenea spectre fiind flăcările și tuburile de descărcări electrice. Deoarece în asemenea condiții moleculele mari se rup ușor, spectrele de emisie sînt de obicei observate numai la moleculele biatomice și triatomice.

Scanned with OKEN Scanner

B. NIVELELE DE ENERGIE ALE MOLECULELOR

Spectrele atomice sînt formate din linii nete produse prin absorbția sau emisia unei cuante de radiație cînd un electron „sare" de pe un orbital la altul. Pe de altă parte, spectrele moleculare constau din benzi difuze și numai în condiții de rezoluție puternică se observă linii strîns înmănunchiate.

Motivul acestei deosebiri este că, pe lîngă energia electronică posedată de atomi, moleculele mai posedă energie de vibrație și de rotație. Pentru o reprezentare corespunzătoare, cele trei tipuri de energie pot fi tratate separat, astfel că energia totală se obține prin

$$E = E_e + E_v + E_r \qquad (3.2)$$

în care E_e, E_v și E_r sînt, respectiv, energia electronică, de vibrație și de rotație. În timp ce diferența dintre nivelele de energie electronică este, în general, de peste 30 kcal·mol^{-1}, diferența dintre nivelele de energie de vibrație este de numai cîteva kcal · mol^{-1}, iar diferența dintre nivelele de rotație este ordinul a cîtorva cal · mol^{-1}. În fig. 11 sînt arătate schematic nivelele de energie moleculară.

Dacă moleculele sînt în echilibru termic, distribuția energiilor lor între diferitele nivele este determinată de legea de distribuție a lui Maxwell-Boltzmann. Aceasta enunță că raportul n_1/n_0 dintre numărul de molecule de pe nivelele de energie E_1 și E_0 respectiv, la temperatura T^0K, este

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-(E_1 - E_0)/RT} \qquad (3.3)$$

în care E_1 și E_0 sînt exprimate în cal·mol^{-1}, $R = 1{,}99$ cal·grad^{-1} · mol^{-1}, iar g_1 și g_0 sînt degenerările celor două nivele de energie. La temperatura camerei, RT este aproximativ egal cu 600 cal · mol^{-1}, astfel că dacă $E_1 - E_0$ depășește cu mult această valoare, n_1/n_0 este foarte mic. În consecință, la temperatura camerei, moleculele se află în stare normală pe cele mai joase nivele de energie electronică și de vibrație, dar sînt populate mai multe nivele de rotație. Distribuția moleculelor între nivelele de energie de rotație este expusă în subcapitolul C.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă energiile de vibrație și electronice rămîn constante, este necesară doar o mică cantitate de energie pentru a excita o moleculă de pe un nivel de rotație pe unul superior.

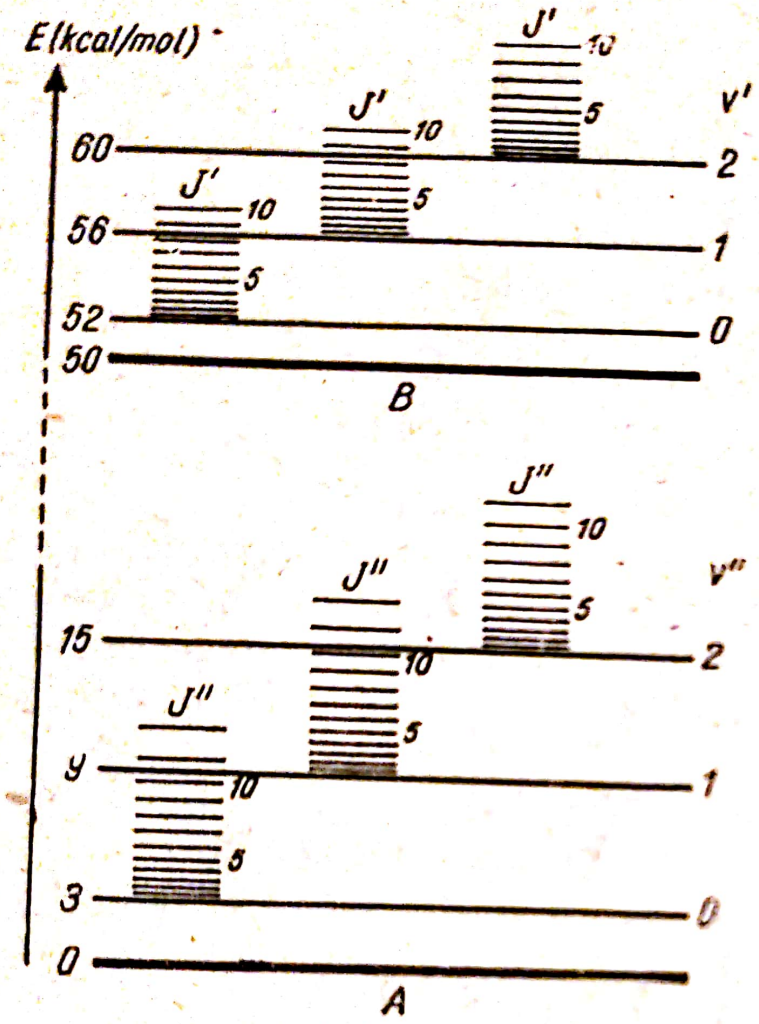


Fig. 11. Nivelele de energie electronică, de vibrație și de rotație, într-o moleculă biatomică.

Aceasta se poate realiza lăsînd molecula să absoarbă radiații în regiunile infraroșie sau de microunde a spectrului. Spectrul obținut prin această absorbție este denumit *spectru de rotație pură.*

În regiunea lungimilor de undă mai scurte din infraroșu, energia radiației este suficientă pentru a excita molecula de la un nivel inferior de vibrație la unul superior și, deoarece energia de rotație se schimbă aproape întotdeauna în același timp, spectrele din această regiune sînt denumite spectre de vibrație-rotație. Absorbția radiației în regiunile vizibilă și ultravioletă ale spectrului are ca rezultat tranziții electronice însoțite de modificări ale energiilor de vibrație și de rotație; spectrele din aceste regiuni sînt denumite *spectre electronice.* Diferitele tipuri de spectre sînt examinate pe rînd, în paragrafele următoare.

Scanned with OKEN Scanner

C. SPECTRE DE ROTAȚIE PURĂ

Dacă se presupune că molecula este un rotator rigid, fără elasticitate, soluția formei adecvate a ecuației de undă duce la următoarea expresie pentru nivelele de energie ale rotatorului :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = hBJ(J+1) \qquad (3.4)$$

în care I este momentul de inerție al moleculei, iar J este numărul cuantic de rotație care are valori întregi pozitive începînd de la zero; B este constanta rotațională $h/8\,\pi^2 I$. Momentul de inerție al unei molecule biatomice se află din relația :

$$I = \mu r^2 = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} r^2 \qquad (3.5)$$

în care μ este masa redusă, m_1 și m_2 sînt masele atomilor, în g, iar r este distanța internucleară, în cm.

Dacă J' și J'' sînt numerele cuantice de rotație ale stărilor superioară și inferioară respectiv, diferența de energie între două stări este

$$E' - E'' = h\nu = hB[J'(J'+1) - J''(J''+1)] \qquad (3.6)$$

în care ν este frecvența presupusă a liniei de spectru.

S-a stabilit că tranzițiile între două stări pot interveni numai dacă sînt îndeplinite anumite condiții. Aceste condiții sînt denumite *reguli de selecție* și pot fi deduse din tratarea mecanic-cuantică a tranzițiilor spectroscopice. La spectrele de rotație pură, J poate să se modifice cu numai ± 1, adică $\triangle J = \pm 1$, iar pentru celelalte tranziții, intensitatea liniilor de spectru este zero. Deci, dacă o moleculă este pe nivelul de energie la care $J = 2$, ea poate ajunge pe nivelul $J = 3$, prin absorbție, sau la nivelul $J = 1$, prin emisie, dar toate celelalte tranziții sînt interzise.

Substituind $J'' = J' - 1$ în ecuația (3.6) se obține

$$E' - E'' = h\nu = hB[J'(J'+1) - J'(J'-1)] = 2hBJ' \qquad (3.7)$$

Deci $\nu = 2\,BJ'$, în care J' poate avea valori întregi începînd de la 1, dar nu poate fi egal cu zero, deoarece se referă la starea superioară. Prin aceasta se ajunge la o serie de linii egal distanțate pentru spectrul de rotație pură (fig. 12), distanța fiind $2\,B\text{s}^{-1}$.

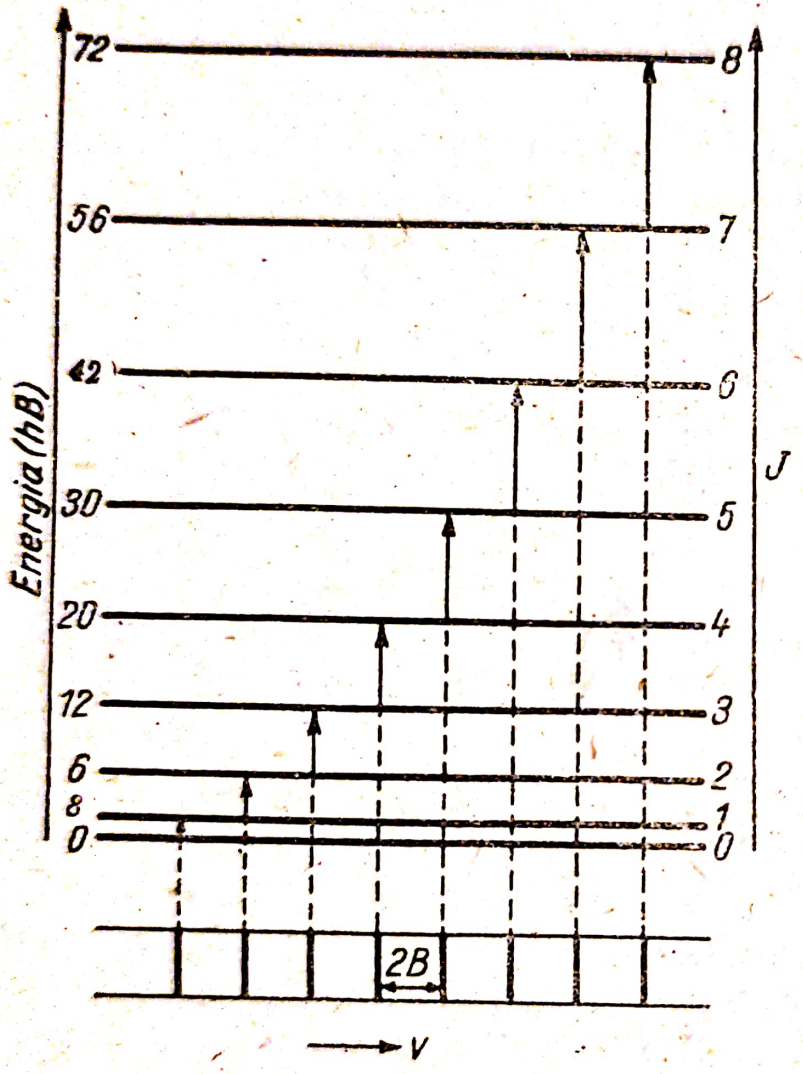


Fig. 12. Spectrul de rotație pură produs de tranziții.

Ecuația (3.3) se folosește pentru a calcula populația fiecărui nivel de rotație. În capitolul 2 am văzut că numărul orbitalilor p degenerați, dintr-un atom, se obține din $2l + 1 = 3$, deoarece pentru un orbital p, $l = 1$. La fel, există $2l + 1 = 5$ orbitali d degenerați, deoarece, în acest caz, $l = 2$. Pentru aceleași motive, este posibil să se arate că numărul stărilor degenerate ale unui nivel dat de energie de rotație este $2\,J + 1$, în care J este numărul cuantic de rotație.

Scanned with OKEN Scanner

Pe cel mai scăzut nivel de energie de rotație, $J = 0$, astfel că $g_0 = 1$ și $E_0 = 0$. Substituind aceste valori în ecuația (3.3) și regrupînd termenii, se obține :

$$n_j = g_J n_0 e^{-E_J/RT} = (2J + 1)\, n_0\, e^{-E_J/RT} \qquad (3.8)$$

în care n_j este numărul de molecule pe nivelul J de energie E_j iar n_0 este numărul de molecule în stare fundamentală. Termenul $2J + 1$ crește continuu, pe măsură ce J se mărește, dar termenul exponențial $e^{-E_J/RT}$ se micșorează încet, apoi mult mai repede, pe măsură ce J crește. Ca urmare, densitatea nivelelor de rotație trece printr-un maxim la o valoare joasă a lui J, apoi scade repede. Aceasta explică distribuția intensităților arătată în fig. 14.

Măsurarea distanțelor dintre liniile unui spectru de rotație pură arată că aceste distanțe nu sînt cu totul constante, deoarece molecula nu este complet rigidă, dar corecția acestui fapt devine apreciabilă numai la valori ridicate ale lui J; la valori scăzute ale lui J, ecuația (3.7) poate fi folosită pentru a se obține distanța internucleară, din separarea liniilor cunoscînd masele atomilor. Deși în această regiune observațiile experimentale sînt dificile, s-au observat spectre de rotație pură la acizii hidrogenați ai halogenurilor.

S-a găsit că distanța dintre liniile din spectrul moleculei HCl este de 20,6 cm^{-1}, ceea ce corespunde cu $\nu = 6{,}18 \times 10^{11} s^{-1}$. Deci $B = 3{,}09 \times 10^{11} s^{-1}$, ceea ce înseamnă o valoare a lui $I = 2{,}72 \times 10^{-40} g \cdot cm^{-2}$. Masa redusă a moleculei HCl se obține din expresia :

$$\frac{m_H\, m_{Cl}}{m_H\, m_{Cl}} = \frac{35}{36} \times \frac{1}{6{,}02 \times 10^{23}} = 1{,}61 \times 10^{-24} g$$

astfel că distanța internucleară r este egală cu :

$$\left[\frac{2{,}27 \times 10^{-40}}{1{,}61 \times 10^{-24}}\right]^{\frac{1}{2}} = 1{,}30 \text{ Å}.$$

Au fost observate puține spectre de rotație pură la moleculele biatomice, în parte din cauza dificultăților experimentale și, în parte, din cauză că pot fi obținute informații similare din spectrele de vibrație-rotație mult mai accesibile, observate în regiunea de infraroșu apropiat.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece nu se observă un spectru de rotație pură la o moleculă care nu posedă un *moment de dipol permanent* (vezi capitolul 8), moleculele biatomice homonucleare, cum sînt H_2, O_2 și N_2, nu dau asemenea spectre și lungimile legăturilor în aceste molecule trebuie obținute prin alte metode.

D. SPECTRE DE VIBRAȚIE-ROTAȚIE

Dacă se presupune că vibrațiile unei molecule biatomice sînt armonice, nivelele de energie de vibrație găsite din forma corespunzătoare a ecuației de undă sînt date de formula :

$$E_v = h\left(v + \frac{1}{2}\right)\omega, \qquad (3.9)$$

în care ω este frecvența vibrației iar v este numărul cuantic de vibrație, care poate avea valori întregi pozitive începînd de la zero. Deci, chiar pe cel mai scăzut nivel de vibrație

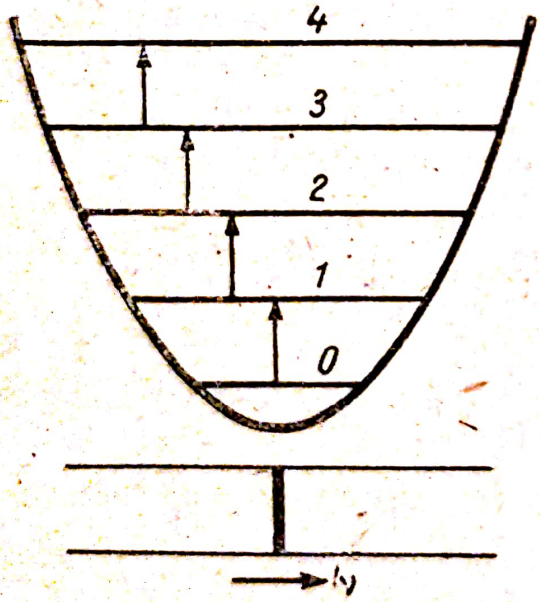


Fig. 13. Nivelele de energie de vibrație și spectrul la un oscilator armonic simplu.

($v = 0$), molecula mai posedă încă energie de vibrație care este denumită energie de nul. Regula de selecție pentru numărul cuantic de vibrație este $\triangle v = \pm 1$, astfel că diferența de energie dintre două stări implicate într-o tranziție va fi întotdeauna $h\omega$ și este de așteptat ca toate liniile din spectru să se situeze în același loc (vezi fig. 13).

Scanned with OKEN Scanner

Pînă în prezent s-a neglijat energia de rotație a moleculei, dar presupunînd că energia de vibrație și cea de rotație se pot însuma, energia totală a moleculei poate fi exprimată prin relația :

$$E_r + E_v = h\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) + hBJ(J+1) \qquad (3.10)$$

Cînd intervine o modificare a energiei de vibrație, există aproape totdeauna și o modificare a energiei de rotație, iar la moleculele biatomice stabile, regula de selecție este tot $\Delta J = \pm 1$. Dacă în cazul radiației absorbante, molecula trece de la o stare definită prin v'' și J'' la o stare superioară definită prin v' și J', creșterea în energie a moleculei va fi

$$E = h\omega(v' - v'') + hB[J'(J'+1) - J''(J''+1)] \qquad (3.11)$$

$$= h\omega + 2hBJ' \qquad (\Delta v = 1,\ \Delta J = 1) \qquad (3.12)$$

$$= h\omega - 2hB(J'+1) \qquad (\Delta v = 1,\ \Delta J = -1) \qquad (3.13)$$

În ecuația (3.12), J' poate avea valorile 1, 2, 3 ..., dar în (3.13), J' poate avea și valoarea zero. Cele două ecuații se pot combina precum urmează

$$E = h\omega + m.2hB, \qquad (3.14)$$

în care $m = \pm 1, \pm 2, \ldots$, dar nu poate fi zero; spectrul ce rezultă este arătat în fig. 14.

Spectrul constă din linii echidistante, formînd două ramuri; valorile negative ale lui m dau naștere ramurii P, iar valorile pozitive, ramurii R. Distribuția intensităților rezultă din distribuția moleculelor între diversele nivele de rotație, așa cum s-a expus în subcapitolul precedent. Din cauza regulei de selecție pentru J, linia corespunzătoare lui $\Delta J = 0$ lipsește, iar poziția pe care această linie ar fi ocupat-o este denumită *originea* benzii. Frecvența originii benzii este caracteristică pentru moleculă și este egală cu frecvența vibrației; de exemplu, la HCl s-a constatat o valoare de 2886 cm^{-1}. Distanța dintre linii este, și în acest caz, egală cu $2B$, astfel că distanța internucleară se poate calcula după cum s-a arătat în subcapitolul precedent. Moleculele biatomice homonucleare nu dau nici ele spectru de vibrație-rotație.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă vibrațiile unei molecule biatomice se presupune că sînt armonice, frecvența vibrației în s^{-1} se obține din

$$\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (3.15)$$

în care μ este masa redusă a moleculei și k este o constantă specifică a moleculei, denumită *constanta de forță*. La

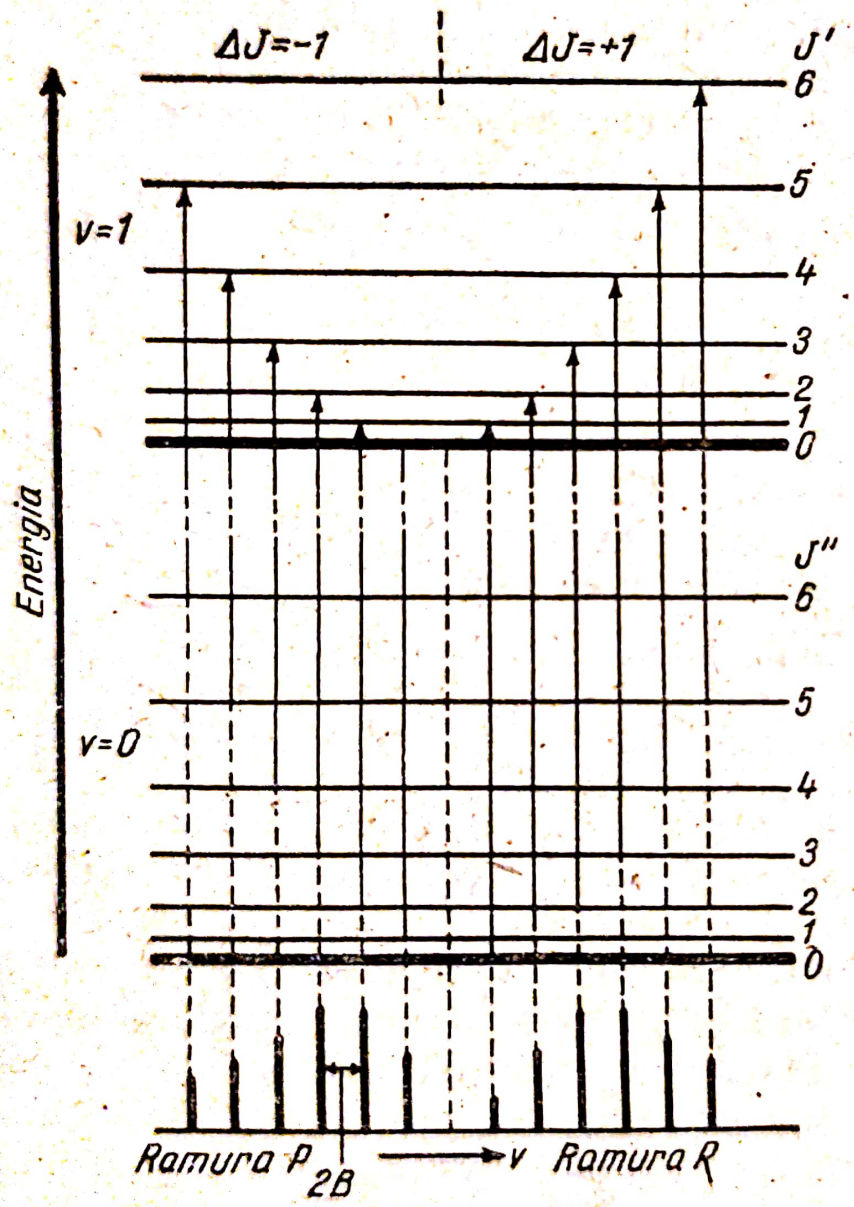


Fig. 14. Spectrul de vibrație-rotație produs de tranziții.

molecula HCl, $\omega = 2886 \times 3 \times 10^{10} s^{-1}$ și $\mu = 1{,}61 \times 10^{-24} g$, astfel încît k are valoarea $4{,}8 \times 10^5$ dyn $\cdot$ cm^{-1}.

Dacă ne imaginăm legătura dintre cei doi atomi ca un resort cu spire dese, constanta de forță este o măsură a forței necesare pentru a extinde sau presa resortul. Este

evident că, dacă atomii sînt legaţi prin legături multiple, constanta de forţă a moleculei este mult mai mare, de pildă, constantele de forţă ale O_2 şi N_2 sînt respectiv $11{,}7 \times 10^5$ şi $22{,}8 \times 10^5$ dyn · cm^{-1}.

De fapt, spectrele de vibraţie-rotaţie sînt ceva mai complicate decît se deduce din cele de mai sus. În ecuaţia (3.9) trebuie să se introducă mici termeni de corecţie pentru a se obţine o expresie exactă pentru E_v, deoarece vibraţiile moleculare nu sînt armonice în realitate. În consecinţă, nu se aplică rigid regula de selecţie $\Delta v = \pm 1$, putîndu-se observa benzi slabe denumite *armonice (superioare)*, la care $\Delta v = 2$ sau 3. În plus, pe măsură ce v creşte, distanţa internucleară medie se măreşte şi ea, avînd ca rezultat o uşoară micşorare a constantei de rotaţie B. În consecinţă, distanţa dintre două linii ale spectrului nu este perfect constantă, astfel că liniile din ramura R au tendinţa de a se apropia, iar cele din ramura P, de a se distanţa încet între ele. Determinări minuţioase duc la o valoare a lui B pentru fiecare nivel de vibraţie, deci la o serie de valori pentru r pentru diferite nivele. Prin extrapolarea acestor valori, se poate obţine o valoare r_e, care este denumită distanţă de echilibru şi corespunde cu distanţa internucleară în starea ipotetică lipsită de vibraţii. Aceasta este valoarea, care, de obicei, este indicată drept distanţă internucleară într-o moleculă.

În cazul unei molecule care posedă un electron necuplat, cum este molecula NO, regula de selecţie pentru J devine $\Delta J = 0, \pm 1$, astfel că sînt posibile tranziţiile care au loc fără schimbarea energiei de rotaţie. Aceste tranziţii dau naştere unei ramuri Q care, în condiţii de rezoluţie redusă, apare ca o linie intensă la originea benzii. În condiţii de rezoluţie mai puternică, sînt vizibile liniile puţin distanţate ale ramurii Q.

Două molecule care conţin izotopi diferiţi ai aceluiaşi element, de exemplu, $H^{35}Cl$ şi $H^{37}Cl$, dau naştere la spectre uşor diferite. Cauza principală a diferenţei sînt frecvenţele de vibraţie diferite ale moleculelor, astfel că originile benzilor vor fi situate la frecvenţe diferite. În plus, masele diferite ale izotopilor clorului vor avea, ca rezultat, constante de rotaţie uşor diferite pentru cele

Scanned with OKEN Scanner

două molecule. După cum se va vedea, efectul izotopic este foarte important la explicarea structurilor moleculelor poliatomice.

E. SPECTRE ELECTRONICE

Cînd un electron „sare" de pe un orbital pe altul, absorbția sau emisia radiației este denumită spectru electronic. Deoarece o schimbare în energia electronică este aproape totdeauna însoțită de modificări ale energiei de vibrație și de rotație, spectrele electronice pot fi foarte complicate. La rezoluție slabă, ele apar de obicei sub formă de benzi, care sînt nete la un capăt și slăbesc treptat către celălalt capăt. La o rezoluție mai puternică, ele seamănă cu benzile de vibrație-rotație și deseori constau din mai multe ramuri întrepătrunse. Toate benzile produse datorită tranzițiilor electronice se poate spune că formează un *sistem* și la o anumită moleculă de obicei se pot observa mai multe sisteme. Toate moleculele, inclusiv cele biatomice homonucleare, produc spectre electronice în regiunile vizibilă sau ultravioletă ale spectrului.

Din cauza numeroaselor moduri în care mișcările nucleelor și electronilor se pot influența reciproc, regulile de selecție pentru tranzițiile electronice sînt foarte complicate și nu vor fi discutate în amănunt. La sistemele observate nu există restricție în privința schimbării numărului cuantic de vibrație, deși nu toate variațiile sînt egal probabile într-un sistem dat. Schimbările numărului cuantic de rotație cu -1 și $+1$ au ca rezultat ramurile respective P și R și, foarte des, mai este posibil și $\Delta J = 0$, dînd naștere unei ramuri Q. În cazuri mai complicate, în condiții de difuzie puternică, se observă două sau trei ramuri de fiecare tip.

Schimbarea de energie pentru o anumită bandă într-un sistem poate fi reprezentată prin ecuația

$$E = h\nu_0 + hB'(J' + 1)\,J' - hB''\,(J'' + 1)J'' \qquad (3.16)$$

în care ν_0 este frecvența originii benzii și va depinde de

schimbările intervenite în energiile electronice și de vibrație, iar J' și J'' sînt numerele cuantice de rotație ale stărilor superioară și inferioară, respectiv. Constantele de rotație B' și B'' de obicei diferă, deoarece, în mod normal, distanțele internucleare diferă pentru două stări electronice. Ca rezultat, distanța dintre liniile de rotație nu mai este constantă și dacă distanța internucleară în starea superioară este mai mică decît cea din starea inferioară, liniile ramurii P sînt convergente către un *capăt* și se regrupează, pe cînd liniile din ramura R sînt ușor divergente. Prin aceasta, capătul de bandă apare la marginea roșie a spectrului, iar către marginea violetă a spectrului, banda dispare sau se degradează. Invers, dacă distanța internucleară în starea superioară este mai mare decît în starea inferioară, cum de obicei este cazul, convergența ramurii R are ca rezultat un capăt de bandă la marginea violetă a benzii și banda este degradată către marginea roșie a spectrului. Dacă distanțele internucleare în cele două stări sînt foarte asemănătoare, spectrul va semăna cu un spectru de vibrație-rotație pur și nu se vor mai forma capete evidente. În consecință, numai examinînd benzile se poate spune dacă distanța internucleară s-a mărit sau s-a micșorat ca rezultat al tranziției electronice. Prin analiza amănunțită a benzii se obțin valori precise ale distanțelor internucleare în stările electronice superioară și inferioară.

Și în acest caz poate fi detectat efectul izotopic; astfel, prin observarea liniilor slabe, „satelite", ale spectrului electronic al moleculei de O_2 s-a descoperit izotopul ^{18}O al oxigenului. Benzile intense se datorau moleculei $^{16}O^{16}O$, iar benzile satelite, moleculei $^{16}O^{18}O$.

În general, există doi factori care determină într-un sistem intensitățile relative ale benzilor. În primul rînd, intensitatea unei anumite benzi depinde de numărul de molecule de pe nivelul inițial, care iau parte la tranziție. La sisteme în echilibru termic, la temperatura camerei, marea majoritate a moleculelor se află pe nivelul de vibrație cel mai scăzut al stării electronice fundamentale (vezi subcapitolul B). În spectrele electronice de absorbție, cele mai intense benzi sînt benzile datorită tranzițiilor de la nivelul $v'' = 0$. În mod similar, în spectrele de emisie,

Scanned with OKEN Scanner

benzile tranzițiilor de pe nivelul $v' = 0$ vor fi cele mai intense, cu condiția ca sistemul să fie în echilibru termic.

Distribuția intensității benzilor într-un sistem electronic mai depinde de formele și pozițiile relative ale curbelor de energie potențială ale celor două stări electronice respective. În fig. 15 sînt arătate două cazuri.

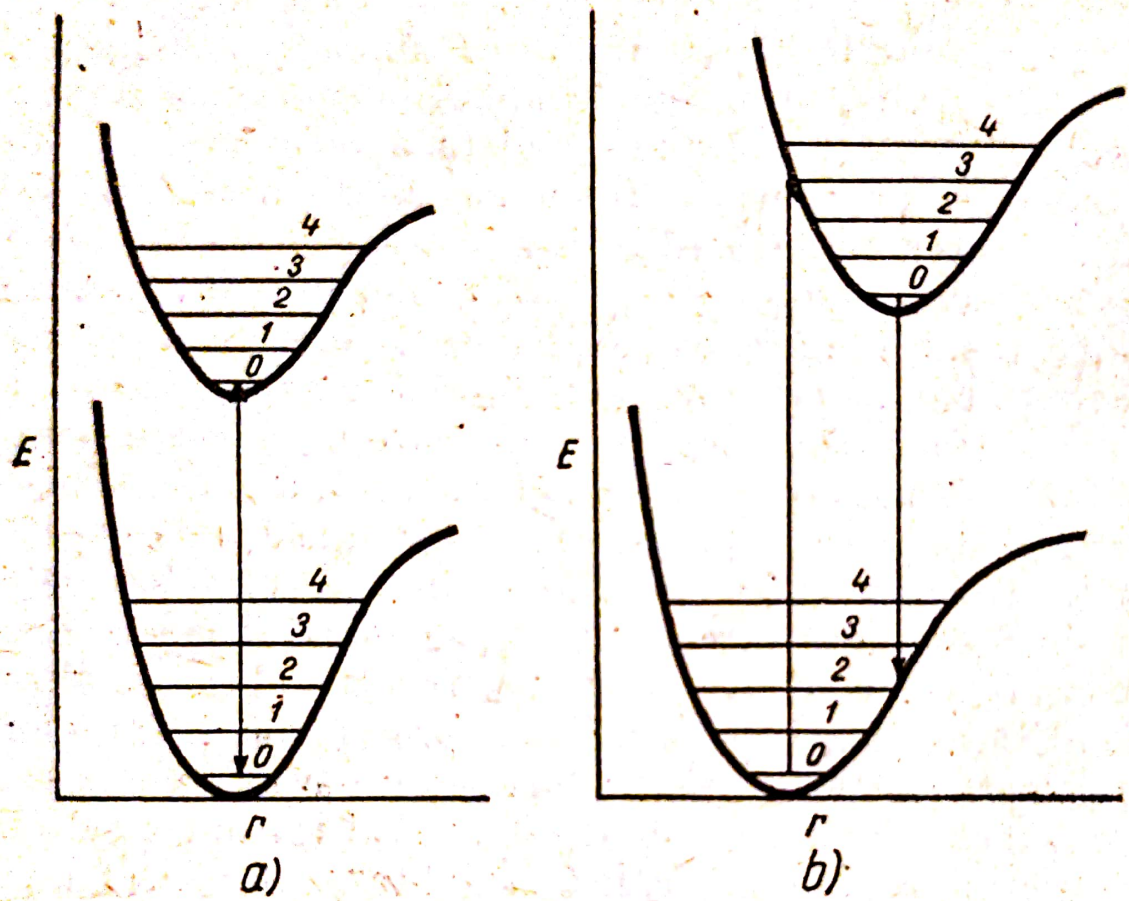


Fig. 15. Principiul Franck-Condon exemplificat prin tranziții electronice.

Principiul Franck-Condon enunță că durata de timp necesară pentru executarea unei tranziții electronice este atît de scurtă, încît se poate presupune că nucleele rămîn fixe în timpul tranziției. Aceasta înseamnă că tranziția poate fi reprezentată printr-o linie verticală pe diagrama energiei potențiale. Liniile orizontale reprezintă nivelele de vibrație și, pe măsură ce molecula vibrează, variația energiei potențiale în funcție de distanța internucleară, va urma o curbă. Conform teoriei clasice, molecula va petrece cea mai lungă perioadă de timp la extremele

Scanned with OKEN Scanner

vibrației, astfel că într-o perioadă de timp, pentru orice nivel de vibrație, cele mai probabile distanțe internucleare vor fi valorile de maxim și de minim. În consecință, tranzițiile de la o stare la alta sînt mai probabile cînd nucleele se află la extremele vibrațiilor. Calcule mecanic-cuantice arată că această imagine este aproximativ valabilă pentru toate nivelele, cu excepția nivelului $v = 0$, pentru care distanța internucleară cea mai probabilă se află în dreptul minimului curbei de energie potențială respective.

În fig. 15,a, distanțele internucleare dintre cele două stări electronice sînt foarte asemănătoare, astfel că cele mai intense benzi provin din tranzițiile în care numărul cuantic nu variază sau variază puțin. Cu condiția de a se conforma legii de distribuție Maxwell-Boltzmann, distribuțiile intensităților vor fi similare în spectrele de emisie și de absorbție. În fig. 15, b, din cauza schimbării distanței internucleare, distribuțiile intensităților în spectrele de absorbție și de emisie vor fi diferite. În absorbție, benzile produse de tranzițiile $v'' = 0$ la $v' = 3$ sau 4 vor fi cele mai intense. În emisie, tranzițiile cele mai intense vor fi de la $v' = 0$ la $v'' = 2$ sau 3.

În spectrele de absorbție electronice ale unor molecule, la lungimi de undă mai scurte, spectrul în benzi se transformă într-unul continuu. Aceasta arată că după ce a ajuns la starea electronică superioară, molecula se disociază, în urma absorbției de radiație. Capătul de bandă a părții continue dinspre lungimile de undă mari corespunde cu energia minimă necesară pentru a provoca disocierea și aceasta constituie o metodă exactă pentru determinarea *energiei de disociere* a moleculei. În spectrul moleculei de I_2, partea continuă începe la circa 4995 Å, ceea ce corespunde unei energii de 57,2 kcal/mol. Deoarece un atom posedă un exces de energie electronică de 21,7 kcal/g atom, energia necesară pentru disocierea în doi atomi în starea fundamentală este de 35,5 kcal/mol. Astfel au putut fi obținute energiile de disociere ale mai multor molecule. Dacă produșii disocierii sînt cunoscuți cu certitudine, metoda dă rezultate foarte precise.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd cade lumină pe o substanță, ea poate fi transmisă, absorbită sau difuzată. Intensitatea luminii difuzate este foarte scăzută, chiar dacă se folosește o sursă puternică. Dacă lumina este monocromatică, cea mai mare parte din lumina difuzată este de aceeași frecvență cu lumina incidentă, dar la expuneri mai lungi se constată că difuzează și lumină cu frecvențe ușor diferite. Această radiație suplimentară este denumită spectru Raman, după numele descoperitorului. Deplasarea liniilor Raman, față de linia incidentă, este independentă de frecvența liniei incidente, dar este caracteristică pentru substanța care produce difuzia.

La rezoluție slabă, spectrul Raman al unui gaz cu molecule biatomice constă dintr-o linie unică deplasată față de linia produsă de radiația incidentă către lungimile de undă mai mari. Se constată că decalajul frecvențelor este egal cu frecvența de vibrație a spectrelor în infraroșu. Dacă timpul de expunere se mărește, se constată o linie mult mai slabă deplasată spre lungimi de undă mai scurte față de linia incidentă, decalajul frecvențelor fiind, și în acest caz, egal cu frecvența vibrațiilor moleculei. Deoarece spectrul Raman este dat de molecule, metoda poate fi folosită pentru a se determina frecvențele vibrațiilor moleculelor homonucleare biatomice.

Spectrul Raman este dat de orice vibrație moleculară, în timpul căreia se modifică așa-numita *polarizabilitate* a moleculei. Deși inițial o moleculă poate fi nepolară, pozițiile nucleelor și electronilor se pot modifica ușor sub influența unui cîmp electric F, asociat luminii incidente. Acesta dă naștere la un moment de dipol indus a cărui mărime este

$$\mu = \alpha F \qquad (3.17)$$

în care constanta de proporționalitate α este polarizabilitatea moleculei. Deoarece α se schimbă în timpul vibrației moleculelor biatomice, toate aceste molecule dau un spectru Raman.

Scanned with OKEN Scanner

Structura spectrului Raman de vibrație se explică în modul următor. Cînd un foton de lumină incidentă $h\nu$ se ciocnește cu o moleculă, nu este absorbită decît o parte din energia fotonului, care poate fi transferată moleculei, ca energie de vibrație. Deci, după ciocnire, energia fotonului va fi $h(\nu-\omega)$, cu o frecvență de $(\nu-\omega)$. În timpul ciocnirii poate fi transferată numai o singură cuantă de vibrație a energiei, adică regula de selecție este $\Delta v = \pm 1$. Deoarece aproape toate moleculele vor fi pe cel mai scăzut nivel de vibrație la temperatura camerei, $\Delta v = 1$ dă naștere liniei $(\nu-\omega)$. Cele cîteva molecule excitate vibrațional pe primul nivel de vibrație pot obține sau pierde o singură cuantă de vibrație de energie, astfel că tranzițiile de la acest nivel pot da naștere la linii de frecvențe $(\nu + \omega)$ și $(\nu - \omega)$.

La o rezoluție puternică, se observă că liniile de vibrație sînt formate din trei ramuri, deoarece energia de rotație poate și ea să se schimbe în timpul ciocnirii cu fotonul. Regula de selecție pentru J este $\Delta J = 0$ sau ± 2, dînd naștere unei ramuri O $(\Delta J = -2)$, unei ramuri $Q(\Delta J = 0)$ și unei ramuri S $(\Delta J = +2)$. Ramura Q se vede ca o linie intensă unică la originea benzii, ramurile O și S despărțindu-se de ambele părți ale ramurii O. Distanța dintre liniile din aceste ramuri este $4B$, adică exact de două ori cea constatată în benzile de rotație-vibrație.

Dacă în timpul ciocnirii cu fotonul, se schimbă numai energia de rotație a moleculei, se poate observa un spectru Raman de rotație. Și în acest caz, regula de selecție pentru J este $\Delta J = 0, \pm 2$, dar dacă $\Delta J = 0$, linia va avea aceeași frecvență cu radiația incidentă, astfel că nu poate fi detectată. Tranzițiile dintre nivelele de rotație, care au loc în timpul ciocnirii, vor produce o serie de linii egal distanțate, la lungimi de undă mai scurte $(\Delta J = -2)$ și la lungimile de undă mai lungi $(\Delta J = +2)$ decît linia de excitare. De asemenea, distanța este $4B$, adică de două ori cea constatată în spectrele de rotație pură, în regiunea infraroșie îndepărtată a spectrului; de exemplu, la HCl, distanța este aproximativ 41,6 cm^{-1}, în comparație cu distanța de circa 20,7 cm^{-1} din spectrul în infraroșu.

Scanned with OKEN Scanner

La moleculele biatomice heteronucleare, rezultatele obținute prin spectrele de infraroșii și spectrele Raman corespund foarte bine. Aceeași corespondență a rezultatelor obținute din spectrele electronice și spectrele Raman s-a obținut pentru moleculele biatomice homonucleare. În consecință, spectrele Raman nu adaugă nimic la cunoștințele noastre despre moleculele biatomice, avînd o importanță mult mai mare numai la studierea moleculelor poliatomice.

Scanned with OKEN Scanner

IV

Spectrele moleculelor poliatomice

A. INTRODUCERE

Studiul spectrelor moleculelor poliatomice furnizează două feluri de informații:

1) dacă constituția moleculei este cunoscută, se pot obține valori precise ale lungimilor legăturilor și ale unghiurilor dintre legături prin studiul spectrelor de rotație pură sau al spectrelor de vibrație-rotație ale gazelor sau vaporilor; prin examinarea spectrelor în infraroșu și Raman, se poate ajunge la o reprezentare amănunțită a vibrațiilor moleculei;

2) anumite grupe funcționale posedă frecvențe de vibrații caracteristice, astfel că prezența lor într-o moleculă poate fi deseori dovedită din spectrul de absorbție în infraroșu. În mod similar, tranzițiile electronice asociate cu diferite grupe funcționale formează spectrul de absorbție în vizibil și în ultraviolet al moleculei. Dacă sînt prezente mai multe substanțe, spectrul poate folosi la analiza cantitativă a amestecului.

B. ROTAȚIA MOLECULELOR POLIATOMICE

La orice corp rigid, este posibil să se definească trei axe principale de inerție care sînt în unghi drept între ele și trec prin centrul de gravitate al corpului. Rotația corpului este reprezentată prin rotațiile în jurul acestor trei axe.

Dacă se neglijează energia de nul și se presupune că o moleculă poate fi considerată un corp rigid, cele trei

Scanned with OKEN Scanner

momente de inerție în jurul acestor axe se obțin prin relațiile :

$$I_{xx} = m_1(y_1^2 + z_1^2) + m_2(y_2^2 + z_2^2) \ldots$$
$$I_{yy} = m_1(x_1^2 + z_1^2) + m_2(x_2^2 + z_2^2) \ldots \qquad (4.1)$$
$$I_{zz} = m_1(x_1^2 + y_1^2) + m_2(x_2^2 + y_2^2) \ldots$$

În aceste expresii, coordonatele atomilor de masă m_1, m_2... sînt $(x_1y_1z_1)$ $(x_2y_2z_2)$ ..., avînd originea în centrul de greutate al moleculei. În mod convențional, momentele de inerție în jurul celor trei axe sînt notate cu I_A, I_B, și I_C în ordine crescătoare mărimii. Relațiile dintre momentele de inerție dau posibilitatea de a se împărți moleculele în patru categorii.

Molecule liniare

Momentul de inerție al unei molecule liniare de-a lungul axei moleculei este zero, adică $I_A = 0$. Celelalte axe principale de rotație sînt perpendiculare între ele, într-un plan perpendicular pe axa moleculei, iar $I_B = I_C$. Exemple de acest fel sînt moleculele CO_2, HCN, C_2H_2.

Molecule de tip rotator sferic

Acestea sînt cele mai simetrice molecule, avînd $I_A = I_B = I_C$. Exemple de astfel de molecule sînt : CH_4, SF_6.

Molecule de tip rotator simetric

Moleculele de tip rotator simetric au trei momente de inerție diferite de zero, din care două sînt egale. Dacă $I_A < I_B = I_C$, molecula este un rotator simetric alungit (de exemplu, $CH_3 - Cl$), iar dacă $I_A = I_B < I_C$, molecula este un rotator simetric aplatizat (de exemplu, BF_3). Dacă molecula este plană, $I_C = 2\,I_A = 2\,I_B = (I_A + I_B)$.

Scanned with OKEN Scanner

Molecule de tip rotator asimetric

Cînd toate cele trei elemente de inerție sînt diferite, molecula este un rotator asimetric (de exemplu, H_2O, CH_2Cl_2). Dacă molecula este plană, $I_A + I_B = I_C$.

C. NIVELELE DE ENERGIE DE ROTAȚIE ȘI SPECTRELE MOLECULELOR POLIATOMICE LINIARE

Deoarece moleculele liniare au numai un singur moment de inerție, expresia nivelelor de energie de rotație este aceeași ca la o moleculă biatomică :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = hBJ(J+1). \qquad (3.4)$$

în care B este constanta de rotație și J este numărul cuantic de rotație, care are valori întregi pozitive începînd de la zero.

Dacă molecula posedă un moment de dipol permanent, adică dacă este nesimetrică, în regiunea de microunde se poate observa un spectru de rotație pură. Așa după cum s-a arătat mai înainte, regula de selecție pentru tranziții între două nivele de rotație este $\Delta J = \pm 1$, dar fiindcă se observă numai spectrele de absorbție, are importanță numai tranziția $\Delta J = +1$. În consecință, se vor observa o serie de linii echidistante la frecvențe de $2BJ\,s^{-1}$, în care $J = 1, 2, 3 \ldots$ la distanțe de $2B\,s^{-1}$. Așadar, prin măsurarea distanței dintre două linii a spectrului se obține valoarea momentului de inerție.

Momentul de inerție al unei molecule liniare triatomice se obține din relația :

$$I_B = \frac{m_1 m_2 r_{13}^2}{M} + \frac{m_2 m_3 r_{23}^2}{M} + \frac{m_1 m_3}{M} (r_{12}^2 r_{23}^2) \qquad (4.2)$$

în care $M = m_1 + m_2 + m_3$, adică masa totală a moleculei, iar r_{12} și r_{23} sînt lungimile legăturilor (distanțe interatomice). Este imposibil să se deducă ambele lungimi de legătură dintr-un singur moment de inerție, fiind necesar să se determine momentele de inerție ale altor specii de

Scanned with OKEN Scanner

zotopi ai aceleași molecule. Dacă se presupune că lungimile legăturilor dintr-o moleculă sînt independente de speciile de izotopi prezente, modificarea momentului de inerție va rezulta numai din modificarea masei atomilor. Această presupunere introduce o oarecare eroare din cauza energiei vibrațională de nul a moleculei, dar eroarea poate fi micșorată, determinînd momentele de inerție la cît mai multe specii de izotopi posibil.

De exemplu, lungimile legăturilor C—H și C≡N din HCN pot fi calculate din momentele de inerție ale moleculelor $^{1}H—^{12}C\equiv^{14}N$ și $^{2}D—^{12}C\equiv^{14}N$, dar rezultate mai exacte se obțin dacă se stabilesc și momentele de inerție ale moleculelor $^{1}H—^{12}C\equiv^{15}N$ și $^{2}D—^{12}C\equiv^{15}N$. Cele două lungimi ale legăturilor sînt deci alese ca să corespundă cît mai bine cu cele patru momente de inerție. Eroarea lungimilor de legătură astfel obținute este de obicei de numai $\pm$ 0,003 Å, iar în HCN, lungimea legăturii C—H este de 1,061 Å și lungimea legăturii C≡N este de 1,157 Å. Pentru a se determina lungimile celor patru legături tetravalente în cianacetilenă (H—C≡C—C≡N), s-au folosit zece specii de izotopi, obținîndu-se valorile C—H = 1,057 Å, C≡C = = 1,203 Å, C—C = 1,382 Å, C≡N = 1,157 Å.

Deoarece la moleculele liniare simetrice, cum sînt CO_2, C_2H_2 și $(CN)_2$, nu s-au observat spectre de microunde, lungimile legăturilor din aceste molecule se deduc din spectrele de rotație Raman sau din spectrele de vibrație-rotație (vezi subcapitolul F de mai jos). Regula de selecție pentru tranziții între nivelele de rotație din spectrele Raman este $\Delta J = 0, \pm 2$, avînd ca rezultat un spectru de linii echidistante de $4B$ s^{-1} (vezi la moleculele biatomice). Și în acest caz, momentele de inerție ale diferitelor specii de izotopi se folosesc la determinarea foarte precisă a unor lungimi de legătură.

D. SPECTRELE DE ROTAȚIE ALE MOLECULELOR NELINIARE

Molecule de tip rotator sferic

Deoarece molecula în formă de rotator sferic nu posedă moment de dipol permanent, nu se observă un spectru de rotație pură. În plus, din cauză că polarizabilitatea unei

asemenea molecule nu se modifică în timpul rotației, nu se observă un spectru Raman de rotație. De aceea, la moleculele în formă de rotator sferic, lungimile legăturilor trebuie obținute din structura fină a spectrelor de vibrație-rotație (subcapitolul F).

Molecule de tip rotator simetric

Nivelele de energie de rotație ale unei molecule în formă de rotator simetric aplatizat se obțin din relația:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} J(J+1) + K^2\left(\frac{h^2}{8\pi^2 I_A} - \frac{h^2}{8\pi^2 I_B}\right) = hBJ(J+1) + K^2(A-B) \tag{4.3}$$

în care A și B sînt constante rotaționale, iar J și K sînt numere cuantice de rotație. Ca și mai înainte, J poate avea valori întregi pozitive începînd de la zero, iar K poate fi $0, \pm 1, \pm 2 \ldots \pm J$.

Dacă molecula posedă un moment de dipol permanent, regulile de selecție pentru tranziții între două nivele de rotație sînt $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$. În consecință, spectrul este identic cu cel al unei molecule liniare, iar distanța dintre linii este $2B\text{s}^{-1}$. Deoarece se poate obține numai un singur moment de inerție, pentru a determina structura moleculei trebuie să se stabilească momentele de inerție ale mai multor specii de izotopi. În molecula CH_3Cl, structura este definită prin lungimile legăturilor C—H și C—Cl, precum și de unghiul H—C—H. Deci, sînt necesare momentele de inerție ale cel puțin trei specii de izotopi. Se pot obține relativ ușor următoarele patru: $CH_3—{}^{35}Cl$, $CH_3—{}^{37}Cl$, $CD_3—{}^{35}Cl$ și $CD_3—{}^{37}Cl$, așa că este posibilă o verificare în cruce. Din momentele de inerție obținute de la aceste molecule se constată că C—H = 1,113 Å, C—Cl = —1,781 Å, H—C—H = 110,5°.

În spectrele de rotație Raman, $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ iar $\Delta K = 0$, astfel că prin regula de selecție $\Delta J = \pm 1$ se constată că liniile sînt distanțate cu $2B\text{s}^{-1}$, iar regula de selecție $\Delta J = \pm 2$ arată o distanță de $4B\text{s}^{-1}$. Ultima serie de linii va accentua liniile alternative ale primei serii. Și în acest caz se poate determina numai un singur moment

Scanned with OKEN Scanner

de inerție, și pentru a obține următoarele momente de inerție, se folosesc spectrele altor specii de izotopi. Deoarece molecula de etilenă nu are moment de dipol permanent, nu se observă un spectru de rotație pură, dar prin analiza spectrelor Raman de rotație a mai multor specii de izotopi se ajunge la rezultatele C—H = 1,086 Å, C—C = 1,339 Å, H—C—H = 117,34° + 0,5°.

Molecule de tip rotator asimetric

Nivelele de energie de rotație ale unei molecule în formă de rotator asimetric nu pot fi redate prin expresii simple, iar regulile de selecție sînt numai aproximative. Spectrul de rotație pură este în consecință foarte complicat, dar o analiză atentă a structurii furnizează valorile celor trei momente de inerție; dacă molecula este plană, numai două dintre acestea sînt independente. Celelalte momente de inerție se obțin de la diferite specii de izotopi, avînd ca rezultat determinarea precisă a lungimii legăturilor și a unghiurilor dintre legături.

E. METODE EXPERIMENTALE ÎN SPECTROSCOPIA DE MICROUNDE

Regiunea de microunde a spectrului cuprinde lungimile de undă de la 0,3 la 10 cm, ceea ce corespunde unui interval de frecvențe 0,1—3 cm^{-1} sau 3000—100 000 megacicli/s. Radiația, avînd o lărgime de bandă foarte îngustă, este generată de un oscilator clistron care poate fi acordat pe o gamă de frecvențe. Sînt necesari mai mulți clistroni pentru a se cuprinde întreaga regiune de microunde.

Radiația este transmisă printr-un tub metalic gol cu secțiune transversală dreptunghiulară, cunoscut sub denumirea de ghid de unde, în care se așază celula de absorbție prevăzută cu fante de mică. Presiunea gazului în celulă trebuie să fie între 10^{-1} și 10^{-3} mm Hg; la presiuni mai mici, intensitatea absorbției scade rapid, iar la presiuni mari, liniile de absorbție încep să se lățească, încît devine dificil să li se măsoare cu precizie frecvențele.

Scanned with OKEN Scanner

După ce radiația a trecut prin gaz, este preluată de un cristal detector aflat într-o cavitate de rezonanță, iar dacă s-a produs vreo absorbție, ea e sesizată de detector. Anumite dispozitive de modulare fac ca metoda să fie foarte sensibilă și foarte precisă. În consecință, abundența naturală în izotopi este suficientă pentru a permite să se obțină mai multe momente de inerție dintr-un spectru de absorbție.

F. VIBRAȚIILE MOLECULELOR POLIATOMICE

Mișcarea aparent întîmplătoare a nucleelor atomice într-o moleculă în stare de vibrație poate totdeauna să fie descrisă prin vibrații *normale*. O vibrație normală este aceea în care toate nucleele vibrează cu aceeași frecvență, de obicei în fază între ele. Dacă într-o moleculă sînt n atomi, există totdeauna $3n-6$ vibrații normale într-o moleculă neliniară, și $3n-5$ vibrații normale într-o moleculă liniară.

În molecula apei, se poate arăta că cele trei vibrații normale sînt așa cum se vede în fig. 16, a. Dintre acestea

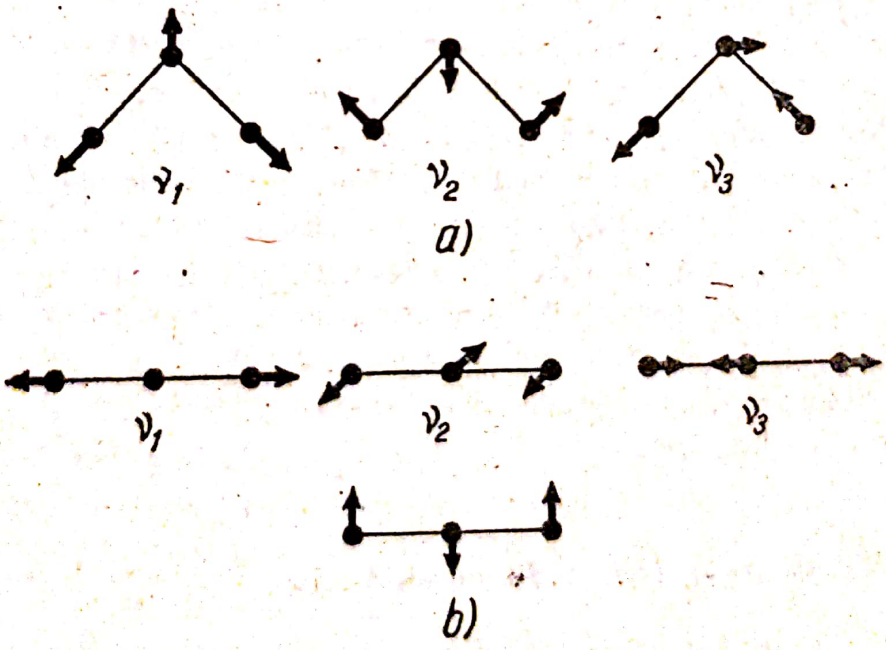


Fig. 16. Vibrațiile normale ale moleculelor: a — H_2O; b — CO_2.

Scanned with OKEN Scanner

ν_1 este vibrația simetrică de valență (de alungire), ν_2 este vibrația de deformație iar ν_3 este vibrația de valență asimetrică. În fig. 16, b sînt arătate vibrațiile corespunzătoare ale moleculei liniare CO_2. Două din cele patru vibrații sînt vibrații de deformație și deoarece sînt identice, cu excepția direcțiilor în care se deplasează atomii, se zice că ele sînt *dublu degenerate*. Frecvențele vibrațiilor de deformație sînt totdeauna mult mai joase decît cele ale vibrațiilor de valență, ceea ce înseamnă că este mai ușor să se deformeze o moleculă prin torsionare decît prin alungire.

Dacă se presupune că vibrațiile sînt armonice simple, nivelele de energie de vibrație ale moleculei de apă sînt

$$E_v = \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) h\nu_1 + \left(v_2 + \frac{1}{2}\right) h\nu_2 + \left(v_3 + \frac{1}{2}\right) h\nu_3 \qquad (4.4)$$

în care v_1, v_2 și v_3 sînt numerele cuantice de vibrație pentru cele trei vibrații ale frecvențelor ν_1, ν_2 și ν_3, putînd lua valori întregi pozitive, inclusiv 0. Energia de zero a moleculei va fi deci:

$$E_{zp} = \frac{1}{2} h\nu_1 + \frac{1}{2} h\nu_2 + \frac{1}{2} h\nu_3 \qquad (4.5)$$

La o moleculă mare, această energie va fi considerabilă.

Regula de selecție pentru tranziții între nivelele de vibrație ale unui oscilator armonic simplu în infraroșu este $\Delta v = \pm 1$. La temperatura camerei, $v_1 = v_2 = v_3 = 0$, iar starea poate fi notată cu (000). Dacă $\Delta v = +1$, oricare din cele trei numere cuantice de vibrație pot varia de la 0 la 1, celelalte două rămînînd zero. Cele trei stări de vibrație excitate, corespunzătoare cu $v_1 = 1$, $v_2 = 1$ și $v_3 = 1$, pot fi notate cu (100), (010) și (001), iar benzile care se produc ca rezultat al unei tranziții de la starea fundamentală la oricare din aceste stări sînt denumite benzi *fundamentale*.

Benzi armonice și de combinație

Deoarece vibrațiile nu sînt de obicei armonice simple, regula de selecție $\Delta v = +1$, nu este riguroasă și deseori

Scanned with OKEN Scanner

s-au observat benzi mai slabe provenind de la tranziții în care $\Delta v = +2$ sau $+3$. Dacă numai un singur număr cuantic de vibrație variază, de exemplu, (000) → (020), banda este denumită bandă *armonică*. Dacă mai multe numere cuantice de vibrație variază, de exemplu, (000) → (110), banda este denumită bandă de *combinație*.

Benzi active în regiunea infraroșie

Pentru ca în regiunea infraroșie a spectrului să se poată observa o tranziție, este necesar ca momentul dipolar al moleculei să varieze în timpul vibrației. Așa se va întîmpla cu toate cele trei vibrații ale moleculei de apă, și în spectrul în infraroșu vor apărea toate cele trei benzi fundamentale. La molecula CO_2, momentul de dipol nu este afectat de frecvența de valență simetrică (ν_1), astfel că în spectrul în infraroșu tranziția (000)→(100) nu se observă.

Benzi active în spectrul Raman

Pentru ca să se observe o bandă din spectrul Raman de vibrație, trebuie ca polarizabilitatea moleculei să se modifice în cursul vibrației. Toate cele trei vibrații ale moleculei de apă îndeplinesc această condiție și de aceea, în spectrul Raman de vibrație sînt prezente cele trei benzi fundamentale. Însă la CO_2, numai vibrația de valență simetrică produce o modificare a polarizabilității, așa că singura bandă fundamentală observată este cea datorită tranziției (000)→(100). Deci în spectrele în infraroșu și de vibrație Raman nu este activă nici o bandă fundamentală a moleculei CO_2, așa cum este totdeauna cazul cu moleculele care posedă un *centru de simetrie*.

Se pot deduce la orice moleculă regulile de selecție pentru benzile fundamentale, armonice și de combinație, dar o corespondență perfectă a benzilor observate cu anumite vibrații este posibilă numai la moleculele foarte simple. La unele molecule, vibrațiile sînt inactive atît în spectrul în infraroșu, cît și în cel Raman, și frecvența vibrației poate fi dedusă numai printr-o examinare amă-

nunțită a benzilor armonice și de combinație. Acest fapt este deseori foarte dificil, deoarece aplicarea nereușită a regulii de selecție la oscilatorul armonic simplu înseamnă că benzile armonică și de combinație pot fi confundate cu benzile fundamentale slabe.

G. SPECTRE DE VIBRAȚIE-ROTAȚIE

Dacă se examinează spectrul de vibrație al unui gaz sau al unor vapori în condiții de rezoluție înaltă, se poate observa structura fină de rotație. Spectrul de vibrație-rotație al unei molecule liniare seamănă destul de mult cu cel al unei molecule biatomice. Dacă vibrația excitată este o vibrație de deformație (de exemplu, ν_2 în CO_2), atunci $\Delta J = 0, \pm 1$, și pot fi observate și ramurile P, Q și R, distanța dintre linii în ramurile P și R fiind $2B\text{s}^{-1}$. Pe de altă parte, dacă molecula rămîne liniară în timpul vibrației (de exemplu, ν_3 în CO_2 în infraroșu, sau ν_1 în spectrul Raman), atunci ΔJ este egal numai cu ± 1 și nu rezultă vreo ramură Q. Deci se poate folosi numărul de ramuri din bandă pentru a identifica tipul de vibrație care produce banda. În fiecare caz, momentele de inerție ale mai multor specii izotopice se calculează din distanța dintre liniile spectrului, iar lungimile legăturilor sînt deduse cum s-a arătat mai sus.

Teoretic, spectrele de vibrație-rotație ale moleculelor de tip rotator sferic trebuie să fie similare cu cele ale unei molecule liniare, deoarece expresia nivelelor de energie de rotație se obține din ecuația (3.4). Deși se observă ramurile P, Q și R, distanța dintre linii în fiecare ramură variază de la bandă la bandă și ramura Q nu mai este formată dintr-o singură linie. Acest efect este produs de natura nerigidă a moleculei, dar folosind expresii mai precise pentru nivelele de energie, se pot deduce momentele de inerție și lungimile legăturilor. Deoarece aceste molecule nu dau nici spectru de microunde, nici spectru Raman de rotație, benzile de vibrație-rotație ale spectrului în infraroșu sau Raman sînt singura sursă spectroscopică pentru a obține date asupra lor. Din studiul benzilor de vibrație-

Scanned with OKEN Scanner

rotație ale moleculelor CH_4 se obține o lungime de legătură C—H de $1{,}091 \pm 0{,}002$ Å.

Structura fină de rotație a benzilor moleculelor de tip rotator simetric și rotator asimetric sînt mult mai complicate, observîndu-se mai multe ramuri. Totuși, momentele de inerție pot fi reduse printr-o analiză a acestei structuri fine, iar prin observarea spectrelor diferitelor specii izotopice, se pot calcula lungimile legăturilor și unghiurile dintre legături.

H. SPECTRELE ÎN INFRAROȘU ȘI RAMAN ALE LICHIDELOR ȘI SOLUȚIILOR

Într-un lichid sau într-o soluție, ciocnirile intermoleculare sînt cauza schimbării întîmplătoare a energiei de rotație a unei molecule și aceasta are ca rezultat o diminuare a structurii fine a spectrului de vibrație. În consecință, observațiile asupra spectrelor lichidelor și soluțiilor nu pot folosi la determinarea lungimilor de legătură sau a unghiurilor dintre legături.

Deoarece regulile de selecție care determină apariția benzilor de vibrație în spectrele în infraroșu și Raman depind de forma moleculei, deseori cercetările calitative asupra spectrelor dau posibilitatea de a se face o alegere între mai multe structuri posibile. Astfel, ionul NO^-_2 este simetric și neliniar, deoarece atît în spectrul în infraroșu, cît și în cel Raman apar trei benzi fundamentale, dar ionul NO^+_2, aflat în soluții de HNO_3 în H_2SO_4, este simetric și liniar, deoarece are o singură bandă fundamentală în spectrul Raman și două benzi fundamentale diferite în spectrul în infraroșu. Cu argumente similare, este posibil să se arate că mulți ioni de tipul AB^-_4 sînt tetraedrici, $AuCl^-_4$ este plan și pătrat, iar $CO^=_3$ și NO^-_3 sînt simetrici și plani, pe cînd ClO^-_3 și BrO^-_3 sînt simetrici și piramidali.

Analiza detaliată a spectrului de vibrație a unei molecule foarte mari este imposibilă, dar se pot face numeroase și foarte folositoare generalizări. Multe grupări des întîlnite cum sînt $-CH_3$, $-NH_2$, $>C=O$ etc. dau naștere uneia sau mai multor benzi de absorbție caracteristice. Cauza

Scanned with OKEN Scanner

este faptul că vibrațiile normale ce dau naștere la aceste benzi sînt doar cu puțin afectate de structura restului moleculei. De exemplu, atît acidul acetic, cît și toluenul posedă benzi de absorbție în regiunea de 3000 cm^{-1} și de 1400 cm^{-1} datorite grupei $-CH_3$. La fel, toți compușii conținînd o grupă $>C=O$ posedă o bandă de absorbție în regiunea de 1700 cm^{-1}. Existența benzilor de acest tip în spectrul în infraroșu al soluției unei substanțe constituie un mijloc rapid de identificare a grupelor funcționale prezente într-o moleculă.

Se pot obține însă date mai amănunțite prin măsurarea pozițiilor *exacte* ale benzilor, deoarece micile variații ale frecvențelor de absorbție depind de modul în care grupele sînt unite între ele, adică de structura moleculei. De exemplu, una dintre benzile de absorbție datorite legăturii C—H care apare în benzen la 671 cm^{-1} e deplasată la circa 730 cm^{-1} în benzenul monosubstituit. La un compus bisubstituit, absorbția se deplasează la aproximativ 750, 780 și 820 cm^{-1} pentru compușii respectivi *orto*, *meta* și *para*. De aceea, prezența diverșilor izomeri ai unor substanțe, cum sînt xilenii sau crezolii într-un amestec, poate fi ușor indicată din spectrul în infraroșu.

Pozițiile benzilor de absorbție datorite legăturilor —O—H și >N—H sînt foarte sensibile la legăturile de hidrogen din molecule. Legăturile libere —O—H și >N—H formează maxime de absorbție la respectiv circa 3650 și 3450 cm^{-1}, dar dacă fiecare atom de hidrogen este inclus în formarea unei legături de hidrogen, frecvența de absorbție scade la frecvențe mai joase și banda devine mai lată. Dacă legarea hidrogenului este intramoleculară, de exemplu, la *o*-nitrofenol, poziția și lățimea benzii sînt independente de concentrație, dar legarea hidrogenului intermolecular, de exemplu, la acizii carboxilici, descrește pe măsură ce crește concentrația, avînd ca rezultat că banda de absorbție devine mai netă și se deplasează la o frecvență mai ridicată. Este deci posibil să se facă distincție între cele două tipuri de legături de hidrogen, observînd efectul variației concentrației asupra spectrului în infraroșu.

Deoarece fiecare moleculă are spectrul său caracteristic în infraroșu, acesta poate fi folosit drept criteriu de puritate

Scanned with OKEN Scanner

sau pentru a deosebi un compus sintetic de unul natural. Dacă comparînd cu spectrul substanței pure, se observă unele maxime suplimentare în spectrul unei probe, înseamnă că sînt prezente impurități și astfel, poate fi apreciată eficiența unei metode de purificare urmărind dispariția maximelor străine. Spectrul în infraroșu a fost folosit, de exemplu, pentru a stabili dacă penicilina G sintetică și cea naturală sînt identice.

I. Spectre de absorbție în vizibil și în ultraviolet

Cînd o moleculă absoarbe radiație vizibilă sau ultravioletă, un electron de la un orbital de energie joasă este excitat la un orbital de energie mai ridicată. Dacă diferența de energie dintre cei doi orbitali este sub 75 kcal/mol, radiația vizibilă este absorbită și substanța este colorată. Diferențele de energie între 75 și 150 kcal/mol duc la o absorbție în regiunea ultravioletului apropiat, la lungimi de undă de 2000—4000 Å. Diferențele de energie de peste 150 kcal/mol duc la o absorbție în regiunea ultravioletă de vid, care este mult mai puțin accesibilă experimental.

La moleculele organice se disting trei tipuri de electroni :

a) electroni în orbitali de legătură de tip σ;

b) electroni în orbitali de legătură de tip π;

c) electroni în orbitali nelianți, prezenți ca perechi neparticipante. Energiile relative ale orbitalilor de legătură, nelianți și de antilegătură dintr-o moleculă simplă, precum și tipurile de tranziție observate, sînt arătate schematic în fig. 17.

Tranzițiile $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \sigma^*$ sînt permise de regulile de selecție, producînd benzi de absorbție foarte intense. Dar tranziția $n \rightarrow \pi^*$ este „interzisă“, deci benzile $n \rightarrow \pi^*$ sînt considerabil mai slabe decît celelalte tipuri de benzi de absorbție.

Modificări simultane în energiile de vibrație și de rotație ale moleculei au ca rezultat faptul că benzile de absorbție se extind pe un larg interval de lungimi de undă. Structura fină de rotație este foarte dificil de stabilit, chiar la spectrele în fază de gaz ale moleculelor relativ simple, dar pot fi evidențiate unele structuri de vibrație. În soluții dispare

Scanned with OKEN Scanner

structura de rotație și se observă numai o slabă structură de vibrație sau chiar nici una. Banda este deci caracterizată prin lungimea de undă la care absorbția este maximă (λ_{max}) și de coeficientul de extincție molară la această

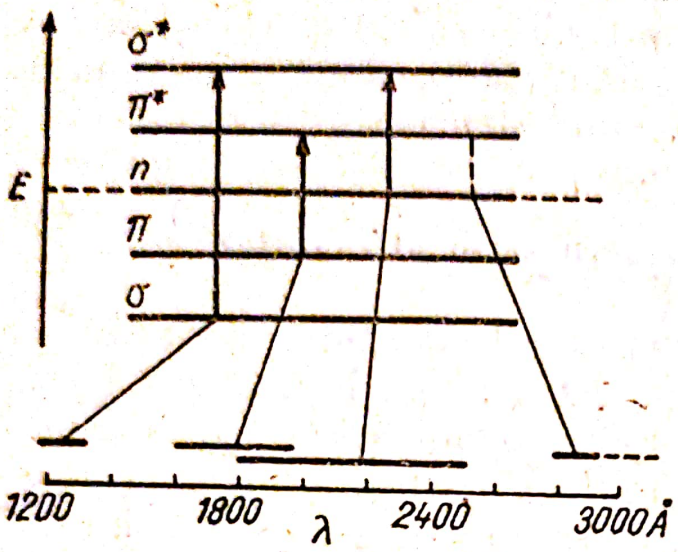


Fig. 17. Nivelele de energie și tranzițiile în moleculele organice simple.

lungime de undă (ε_{max}). Coeficientul de extincție molară se definește prin legea Beer-Lambert :

$$\log_{10} (I_0/I_d) = \varepsilon cd \qquad (4.6)$$

în care I_0 și I_d sînt intensitățile unei radiații monocromatice înainte și după trecerea printr-un strat de d cm al unei soluții care conține c mol/l de dizolvat. Deoarece atît λ_{max}, cît și ε_{max} variază în oarecare măsură în funcție de solvent, este necesar să se specifice solventul în care au fost stabilite valorile.

Într-o hidrocarbură saturată toți electronii se află în orbitali de legătură σ, astfel că singurul tip de bandă de absorbție posibil este o bandă $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Deoarece aceste benzi se află în regiunea de la 1250 la 1350 Å, hidrocarburile saturate nu absorb în regiunea ultravioletului apropiat, așa că se pot folosi ca solvenți pentru cercetări spectroscopice, hexanii, heptanii și octanii.

Dacă într-o moleculă saturată există electroni neparticipanți, de exemplu, în CH_3OH, sau în CH_3Cl, se observă și o bandă $n \rightarrow \sigma^*$, de obicei în regiunea de la 1 800 la 2 000 Å, astfel că acești compuși sînt și ei transparenți în regiunea ultravioletului apropiat. Unii compuși din această categorie absorb însă la lungimi de undă ceva mai

mari, de exemplu, la $(CH_3)_3N$, $\lambda_{max} = 2270$ Å, iar la CH_3I, $\lambda_{max} = 2630$ Å, astfel că unele benzi $n \rightarrow \sigma^*$ cad în regiunea accesibilă experimental.

Hidrocarburile nesaturate prezintă atît benzi $\sigma \rightarrow \sigma^*$, cît și $\pi \rightarrow \pi^*$, acestea din urmă aflîndu-se de la 1800 la 1900 Å în cazul compușilor alifatici, și de la 2000 la 2100 Å la compușii aromatici simpli. Compușii care conțin alte grupe nesaturate, cum sînt C = O, C ≡ N, absorb, de asemenea, în regiunea 1900 Å ($\pi \rightarrow \pi^*$), dar deoarece moleculele mai conțin și electroni neparticipanți, la lungimi de undă mai lungi, se observă și benzile $n \rightarrow \sigma^*$ și $n \rightarrow \pi^*$. Deci, de obicei, absorbția în regiunea accesibilă a spectrului ($\lambda > 2000$ Å) ne indică prezența în moleculă a unei grupări nesaturate. Astfel de grupări sînt denumite *cromofori*. De exemplu, λ_{max} pentru benzile $n \rightarrow \pi^*$ apare la 2770 Å în acetonă, la 3470 Å în azometan și la 6650 Å în nitrozobutan. Grupele care conțin numai electroni neparticipanți, de exemplu, C—Br, C—OH, sînt denumite auxocrome, deoarece prin ele însele nu conferă culoare unei substanțe, dar măresc intensitatea benzilor datorite cromoforilor și de obicei duc la mărirea lui λ_{max}.

Dacă o moleculă conține mai multe grupări funcționale, suficient de despărțite pentru ca să nu fie afectate distribuțiile de electroni între ele, spectrul de absorbție este aproximativ egal cu suma benzilor de absorbție ale grupărilor funcționale. Dacă însă diversele grupări fac parte dintr-un sistem conjugat, λ_{max} se deplasează spre lungimile de undă mai mari și E_{max} crește. De exemplu, acetona absoarbe la 1900 Å ($n \rightarrow \sigma^*$) și la 2800 Å ($n \rightarrow \pi^*$), pe cînd cetonele α-β-nesaturate absorb la circa 2300 și 3200 Å, poziția exactă a lui λ_{max} depinzînd de substituenții din pozițiile α și β. Comparînd spectrul unui compus carbonil α-β-nesaturat necunoscut cu un spectru cunoscut se poate deduce, de obicei, natura substituenților. Determinarea precisă a lui λ_{max} și ε_{max} ai altor cromofori ne poate da date similare asupra structurii acestora dacă există spectre de comparație.

Spectroscopia în ultraviolet a fost de mare folos pentru clarificarea structurii unui mare număr de vitamine și antibiotice. Astfel, în cazul vitaminei K, s-au constatat

Scanned with OKEN Scanner

benzi puternice, accentuate la 2500 și 2600 Å, și o bandă ceva mai slabă, la 3250 Å. Benzile 2500 și 3250 Å sînt caracteristice pentru 1,4-naftochinonă, și, prin compararea spectrului cu cele ale unor compuși etalon, s-a ajuns la concluzia că probabil vitamina este o 1,4-naftochinonă 2,3-dialchil substituită. Sintezele ulterioare au confirmat acest fapt și astfel a fost pusă în evidență identitatea substanțelor sintetice și naturale datorită faptului că posedă spectre identice de absorbție în ultraviolet.

Deși spectrele de absorbție în ultraviolet sînt foarte utile cînd sînt folosite împreună cu alte date, ele nu ne dau indicații atît de amănunțite ca spectrele în infraroșu. De obicei, spectrul în infraroșu este mult mai bogat în benzi și este mult mai sensibil la variații de structură. În plus, cu excepția celor biatomice homonucleare, toate moleculele absorb în regiunea infraroșului, pe cînd cei mai mulți compuși saturați absorb foarte puțin în regiunea ultravioletului apropiat. Pe de altă parte, deoarece benzile de absorbție în ultraviolet sînt cu mult mai intense decît benzile în infraroșu, ele pot fi utilizate drept criteriu de puritate a substanței respective și, datorită posibilității de a folosi fante mai înguste, se conformează cu o strictețe mai mare legii lui Beer-Lambert.

În multe cazuri s-a constatat că legea Beer-Lambert se aplică numai pentru o gamă limitată de concentrații. Abaterile de la această lege se manifestă atunci cînd starea de agregare a moleculelor se schimbă; de exemplu, are loc o asociere sau o disociere. În soluții concentrate, formarea complecșilor are ca rezultat deviații; în alte cazuri, λ_{max} variază considerabil în funcție de solventul utilizat; de exemplu, iodul este purpuriu în soluție de tetraclorură de carbon și brun în soluție alcoolică, aceasta datorită diferitelor vecinătăți ale moleculei de iod în solvenții nepolar și polar. Deși aceste deviații complică analiza calitativă, ele indică un alt domeniu în care se poate aplica studiul spectrelor în ultraviolet.

Scanned with OKEN Scanner

V

Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară și de rezonanță electronică de spin

A. INTRODUCERE

Pentru a explica structura fină a spectrelor atomice, a fost necesar să se presupună că electronul are un moment unghiular de spin de $\pm \frac{1}{2} h/2\pi$ (vezi capitolul 2, subcapitolul C). În mod similar, pentru a explica variațiile intensităților în spectrele de rotație ale moleculelor biatomice homonucleare, s-a presupus că multe nuclee atomice posedă și ele un moment unghiular de spin. Numerele cuantice de spin ale cîtorva nuclee obișnuite sînt următoarele:

Nuclee	^{1}H	^{2}H	^{12}C	^{14}N	^{16}O	^{19}F	^{31}P	^{32}S	^{35}Cl	^{37}Cl
I	1/2	1	0	1	0	1/2	1/2	0	3/2	3/2

Deoarece nici ^{12}C, nici ^{16}O nu posedă moment unghiular de spin, la mulți compuși organici este necesar să se ia în considerare numai protonii. Astfel, pentru motive de simplitate, discuția respectivă a spinului nuclear va fi limitată la proton.

Din cauză că atît electronul, cît și protonul sînt particule cu sarcină, rotația produce în fiecare caz un mic moment magnetic, astfel încît fiecare particulă se comportă ca un mic ac magnetic, cînd se află plasată într-un cîmp magnetic. Energia potențială a particulei depinde de orientarea magnetului în cîmp și, pentru protoni și electroni, din cauza restricțiilor de cuantificare sînt posibile numai

Scanned with OKEN Scanner

două orientări. Pentru fiecare particulă, diferența de energie dintre cele două orientări este:

$$\textit{pentru protoni}\ \Delta E_p = g_p \mu_n H_o = h\nu_p \qquad (5.1)$$

$$\textit{pentru electroni}\ \Delta E_e = g_e \beta H_o = h\nu_e \qquad (5.2)$$

În aceste expresii, μ_n este *magnetonul nuclear* și are valoarea $5{,}05 \times 10^{-24}$ erg/gauss, iar β este *magnetonul Bohr*, care este egal cu $9{,}27 \times 10^{-21}$ erg/gauss. Constantele de proporționalitate g_p și g_e au, respectiv, valorile 5,585 și 2,003. Diferența de energie dintre cele două orientări este deci direct proporțională cu intensitatea cîmpului magnetic. Relațiile referitoare la protoni sînt prezentate schematic în fig. 18.

Dacă un proton sau un electron de pe nivelul de energie inferior este supus la o radiație de frecvență corespunzătoare, el va absorbi radiația și va lua orientarea corespunzătoare energiei de potențial mai ridicat. De obicei, se folosesc intensități de cîmp de 10 000 gauss și din ecuațiile (5.1) și (5.2) reiese că $\nu_p = 42{,}6$ megacicli/s, radiația găsindu-se în regiunea de unde scurte de radio, iar $\nu_e = 28\,000$ megacicli/s corespunzătoare regiunii de microunde. Absorbția radiației de către protoni este denumită *rezonanță magnetică de proton* sau, mai general, *rezonanță magnetică nucleară* R.M.N., iar absorbția de către electroni este denumită *rezonanță electronică de spin* R.E.S.

Deoarece radiația absorbită va stimula și o emisie de pe nivelul de energie superior, va fi înregistrată o absorbție

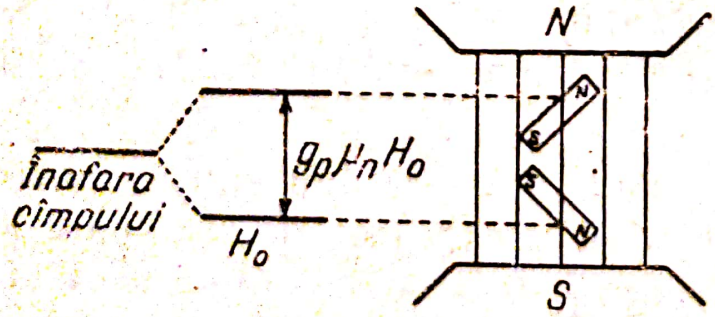


Fig. 18. Nivelele de energie ale unui proton dintr-un cîmp magnetic.

netă numai dacă există un exces de protoni sau de electroni pe nivelul de energie inferior. Distribuția particulelor între cele două nivele de energie se face după legea de

Scanned with OKEN Scanner

distribuție Maxwell-Boltzmann : dacă n_1 și n_2 sînt numărul particulelor aflate în stările inferioară și respectiv, superioară de energie :

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\Delta E/RT} \tag{5.3}$$

$$\log_{10} \frac{n_2}{n_1} = \frac{\Delta E}{2{,}303RT} \tag{5.4}$$

în care $R = 1{,}99$ cal · grad^{-1} · mol^{-1}, iar temperatura T este exprimată în °K. Pentru a mări sensibilitatea, raportul n_2/n_1 trebuie să fie cît mai ridicat posibil și deoarece ΔE variază direct proporțional cu H_0, se folosesc intensități de cîmp ridicate. Este însă necesar un cîmp omogen, stabilindu-se pentru acesta limita superioară admisibilă de 25 000 gauss. Sensibilitatea măsurătorilor este mărită dacă determinările se execută la temperaturi joase, dar chiar la +77°K, excesul de protoni în nivelul de energie inferior este de numai 1 la 10^5 și acest mic exces de protoni este cauza unei absorbții nete.

În experiențele de R.M.N., ν este menținut constant, folosind un oscilator cu cristal, iar H_0 se variază ; un dispozitiv de înregistrare trasează grafic un maxim de absorbție în momentul cînd are loc rezonanța. În experiențele de R.E.S. se folosește un oscilator cu clistron și, la experiențe cu rezoluție ridicată, se trasează de obicei o curbă deri-

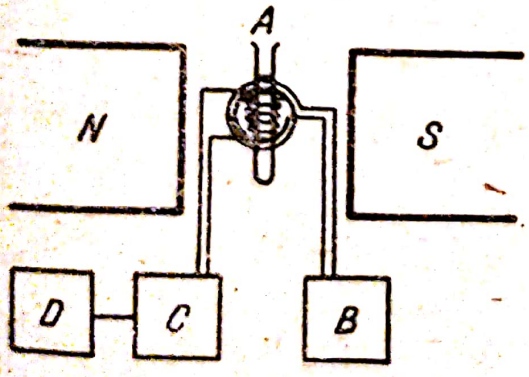


Fig. 19. Schema spectrometrului R.M.N.:

A — Proba; *B* — Generator de frecvențe de radiație; *C* — Amplificator; *D*—Dispozitiv de înregistrare sau osciloscop.

vată, care trebuie integrată pentru a realiza curba de absorbție. În fig. 19 se arată schema simplificată a unui spectrometru de rezonanță magnetică nucleară.

Scanned with OKEN Scanner

B. REZONANȚA MAGNETICĂ A PROTONULUI ÎN LICHIDE

În experiențele în care se folosește o probă de lichid, maximele de absorbție observate sînt nete și poziția lor poate fi determinată foarte precis. Se observă că marea majoritate a substanțelor care conțin protoni dau naștere la mai multe maxime de absorbție decît era de așteptat pe baza explicației de mai sus.

Pînă în prezent, am presupus că în nucleu, cîmpul magnetic este egal cu cîmpul magnetic aplicat H_0. În practică însă, electronii din jurul unui nucleu tind să-l ecranezc față de cîmpul magnetic exterior, astfel că acesta va depinde, într-o măsură foarte mică, și de vecinătatea electronică a nucleului. La o radiație de frecvență fixă, absorbția va avea loc la valori ale lui H_0 puțin diferite pentru protonii din molecule diferite sau din aceeași moleculă, dar care se află în poziții neechivalente. Aceste efecte se numesc *deplasări chimice* și pentru un proton aflat într-un anumit mediu, deplasarea chimică se definește prin relația :

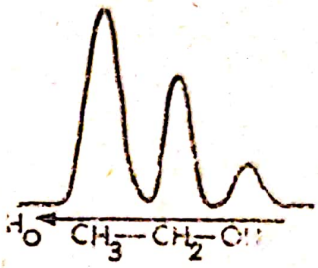
$$\delta = \frac{H_c - H_r}{H_r} \times 10^6 \qquad (5.5)$$

în care H_c și H_r sînt, respectiv, cîmpurile magnetice la care se manifestă rezonanță în compusul studiat și în cel de referință. Compușii de referință obișnuiți sînt apa și tetrametilsilanul, $Si(CH_3)_4$. Deoarece la o intensitate de cîmp dată intensitatea de absorbție va fi proporțională cu numărul protonilor dintr-un anumit mediu, spectrul de rezonanță magnetică nucleară este un mijloc analitic folositor pentru a afla nu numai cîte diferite tipuri de protoni există într-o moleculă, dar și cîți protoni din fiecare tip sînt prezenți în molecula respectivă. Spectrul etanolului lichid, în condiții de dispersie moderată, este arătat în fig. 20. Cele trei tipuri de protoni dau naștere la trei maxime, raporturile de intensitate fiind 1 : 2 : 3, ceea ce corespunde, respectiv, cu protonii din —OH, CH_2 și CH_3. Este interesant de remarcat că eterul izomer $CH_3—O—CH_3$ are șase protoni echivalenți, deci spectrul constă dintr-un singur vîrf de absorbție intens.

Scanned with OKEN Scanner

În condiții de rezoluție mai înaltă, deseori vîrfurile de absorbție prezintă o structură fină, dacă la atomii adiacenți sînt legați protoni neechivalenți. Fenomenul se datorește faptului că nivelele de energie ale unui grup de

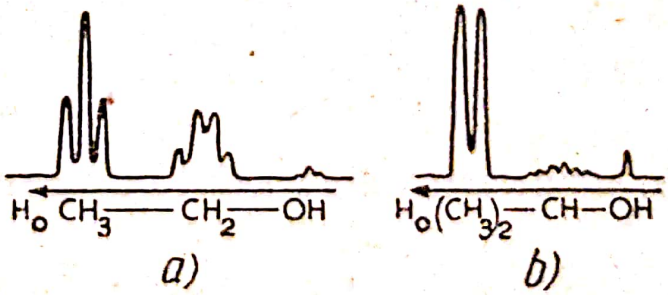
Fig. 20. Spectrul R.M.N. de rezoluție redusă, al etanolului.



protoni pot influența nivelele de energie ale protonilor legați de atomul adiacent, prin electronii de legătură. Se poate arăta că n protoni echivalenți vor descompune o linie în $(n + 1)$ linii ale căror intensități sînt în raportul dat de coeficienți binomiali. De exemplu, la etanol, cei doi protoni ai grupării metilen vor descompune maximul produs de protonii din CH_3 în trei linii, avînd raportul intensităților de 1 : 2 : 1, iar spectrul care se obține este cel arătat în fig. 21. Este reprezentat, de asemenea, spectrul alcoolului izopropilic la care s-a adăugat puțină apă. Aceasta distruge structura fină a rezonanței grupului —OH, din cauza schimbului rapid cu protonii de apă.

Spectroscopia R.M.N. devine rapid un mijloc de investigație valoros al chimiei organice, deoarece structura fină a

Fig. 21. Spectrul R.M.N. de rezoluție puternică :
a — al etanolului; *b* — al izopropanolului.



benzilor de absorbție poate furniza o cantitate considerabilă de date în privința modului în care diversele grupe de atomi sînt legate între ele.

Scanned with OKEN Scanner

C. REZONANȚA MAGNETICĂ A PROTONULUI ÎN SOLIDE

Într-un solid rigid, pozițiile relative ale nucleelor sînt fixe și dreapta care unește cele două nuclee este orientată după o direcție fixă față de cîmpul magnetic aplicat. Din această cauză, cîmpul magnetic produs de un singur nucleu contribuie la cîmpul total manifestat de celelalte nuclee, amploarea efectului fiind proporțională cu $1/r^3$, în care r este distanța dintre nuclee. Această dependență de r conduce la faptul că numai vecinii imediați afectează cîmpul magnetic la un anumit nucleu.

Dacă doi protoni sînt separați prin distanța r, singura maximă de absorbție este descompusă în altele două, separarea depinzînd atît de $1/r^3$, cît și de orientarea cristalului în cîmpul magnetic. Dacă se folosește o probă în stare de pulbere, se obține o medie a tuturor orientărilor și descompunerea maximei se poate afla din relația:

$$\Delta H = 1{,}2\ g\mu_n/r^3 \qquad (5.6)$$

care corespunde la circa 4,2 gauss la o distanță de 2 Å. Prin observații de acest fel, se pot obține distanțe proton — proton foarte precise, ceea ce este în special util dacă pozițiile atomilor de hidrogen sînt foarte dificil de localizat prin metode de difracție cu radiații X. Dacă forma moleculei este cunoscută din considerente de simetrie, aceasta permite să se evalueze lungimile legăturilor dintre proton și alți atomi. De exemplu, ionul NH_4^+ se știe că este tetraedric, iar descompunerea observată indică o lungime a legăturii N—H de 1,038—0,004 Å.

D. REZONANȚA ELECTRONICĂ DE SPIN

În subcapitolul de mai sus, discuția rezonanței de spin a fost limitată la cazul electronului izolat. Totuși dacă molecula conține mai mulți electroni care se mișcă liber în întreaga moleculă, ei nu pot fi distinși între ei și ceea ce determină spectrul de rezonanță electronică de spin este

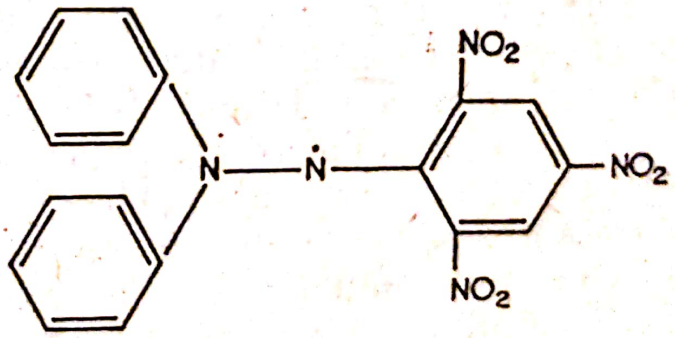
Scanned with OKEN Scanner

spinul electronic rezultant pentru întreaga moleculă, nu spinurile electronilor individuali.

Marea majoritate a moleculelor stabile conțin numai perechi de electroni, al căror spin rezultant este zero, deci aceste molecule nu posedă un spectru R.S.E. Numai moleculele care conțin electroni necuplați formează un spectru R.S.E., ceea ce înseamnă că radicalii liberi și ionii metalelor de tranziție pot fi studiați în prezența unor concentrații ridicate ale altor molecule.

Folosind această metodă, s-a obținut dovada existenței radicalilor liberi în polimeri și în compușii organici care au fost expuși la radiații X sau la radiații γ. Multe molecule organice mari, care au fost bănuite, pe alte temeiuri, că există ca radicali liberi, formează un spectru R.S.E. puternic, de exemplu, difenilpicrilhidrazilul. Deoarece intensitatea absorbției este direct proporțională cu numărul radicalilor prezenți, spectrul R.S.E. poate fi folosit pentru a măsura concentrațiile relative ale unui radical, în diverse condiții. Prin calibrarea aparatului, folosind difenilpicrilhidrazilul ca etalon, se obțin valori absolute care au o precizie de $\pm 25\%$.

Cînd se studiază spectrul R.S.E. în condiții de rezoluție înaltă, aproape întotdeauna se constată o structură fină.

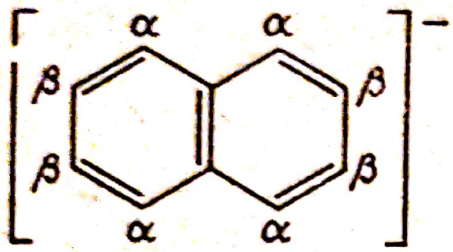


XXVI

Structura fină este produsă prin efectul cîmpurilor magnetice de mică amploare care rezultă din spinul nuclear al nucleelor din moleculă. Am văzut mai înainte că într-un cîmp magnetic, protonul poate avea una sau două orientări. Aceste orientări dau naștere la mici cîmpuri magnetice de mărime egală, din care unul amplifică cîmpul

Scanned with OKEN Scanner

aplicat, iar celălalt se opune cîmpului. Dacă se studiază un număr mare de molecule, este probabil că la temperatura camerei orientările vor fi egale și, prin urmare, unii electroni vor absorbi radiațiile la o valoare a intensității



XXVII

cîmpului sub cea așteptată, iar un număr egal de electroni vor absorbi radiațiile la o intensitate de cîmp ceva mai mare. În consecință, spectrul de absorbție va consta din două maxime de egală înălțime, simetric situate în jurul intensității de cîmp așteptate, necesară pentru rezonanță. În general, dacă sînt n protoni echivalenți, maxima de absorbție se descompune în $(n + 1)$ vîrfuri, ale căror intensități sînt în același raport ca și raportul coeficienților binomiali în dezvoltarea binomului $(1+x)^n$. Deci patru protoni echivalenți dau cinci linii, cu raportul de intensitate 1 : 4 : 6 : 4 : 1.

Într-un ion, cum este ionul negativ de naftalen, sînt două grupuri de cîte patru protoni echivalenți, care vor produce deci $(4 + 1) \times (4 + 1) = 25$ linii, dacă spectrul R.S.E. se examinează în condiții de rezoluție înaltă. Structura hiperfină a ionilor organici complicați poate consta din peste 100 de linii, care toate pot fi interpretate într-un mod similar cu cel de mai sus, asemenea spectre aducînd indicații valoroase asupra distribuției sarcinilor dintr-o moleculă. Întrucît structura hiperfină este o proprietate caracteristică a ionului sau radicalului, ea se poate folosi la identificarea ionilor și radicalilor necunoscuți.

Scanned with OKEN Scanner

VI

Determinarea structurii cristaline cu radiații X

A. INTRODUCERE

Una dintre cele mai remarcabile caracteristici ale cristalelor unei substanțe este că, deși formele și mărimile lor diferă considerabil, unghiurile interfaciale rămîn constante. Din această cauză, în 1784, Haüy a emis părerea că cristalele sînt formate din mici elemente avînd aceleași unghiuri interfaciale ca și cristalele. Apariția teoriilor atomice și moleculare a dus la concepția că cristalele sînt sisteme regulate, tridimensionale, de atomi sau grupe de atomi. Sistemele pot fi considerate ca fiind formate din celule elementare, ale căror unghiuri interfaciale sînt identice cu cele ale cristalului.

Se poate obține o apreciere a distanțelor existente între atomii sau ionii dintr-un cristal din volumul molar al substanței respective. O moleculă-gram de clorură de potasiu are un volum de 37,4 cm^3 și, deoarece există doi ioni în fiecare moleculă, în acest volum de sare vor fi $2 \times 6{,}02 \times 10^{23}$ ioni. Dacă se presupune că fiecare ion poate fi considerat ca un cub mic cu latura de d cm, atunci distanța dintre centrele a doi ioni adiacenți este

$$\sqrt[3]{\frac{37{,}4}{2 \times 6{,}02 \times 10^{23}}} = 3{,}14 \text{ Å}$$

Confirmarea acestei supoziții va fi dată mai departe în prezentul capitol.

Dacă o radiație, avînd o lungime de undă în jur de 1—2 Å, străbate printr-un asemenea cristal, cristalul se va comporta ca o rețea tridimensională de difracție și este de așteptat să se observe diagrame de difracție. În

Scanned with OKEN Scanner

1912, natura radiațiilor X era încă necunoscută, totuși von Laue a emis părerea că ele fac parte dintr-un spectru electromagnetic și că lungimile lor de undă sînt în jur de 10^{-8} cm. Cînd se trece un fascicul continuu de radiații X prin mai multe cristale, se obțin diagrame de difracție care confirmă părerea lui von Laue. Deoarece diagrama de difracție depinde de structura internă a cristalului, putem afirma că această descoperire a marcat începuturile analizei cristalografice cu ajutorul radiațiilor X.

B. SISTEME CRISTALINE, REȚELE SPAȚIALE ȘI GRUPURI SPAȚIALE

Fețele cristalelor și planele din interiorul cristalelor se caracterizează folosind un sistem de notații, propus pentru prima dată de Miller. Să presupunem că se aleg trei axe care nu se află în același plan și să notăm cu a, b, și c unitățile de lungime de-a lungul acestor axe. Dacă ABC este un plan din interiorul cristalului, să notăm cu OA, OB și OC intersecțiile respective cu axele, așa că pentru lungimile unitare, intersecțiile vor fi OA/a, OB/b și OC/c. Este totdeauna posibil să se aleagă astfel axele, încît reciprocele intersecțiilor, notate respectiv h, k, și l, să fie numere mici întregi, denumite *indici Miller*. Dacă o față e paralelă cu o axă, intersecția este la infinit, astfel că reciproca este zero.

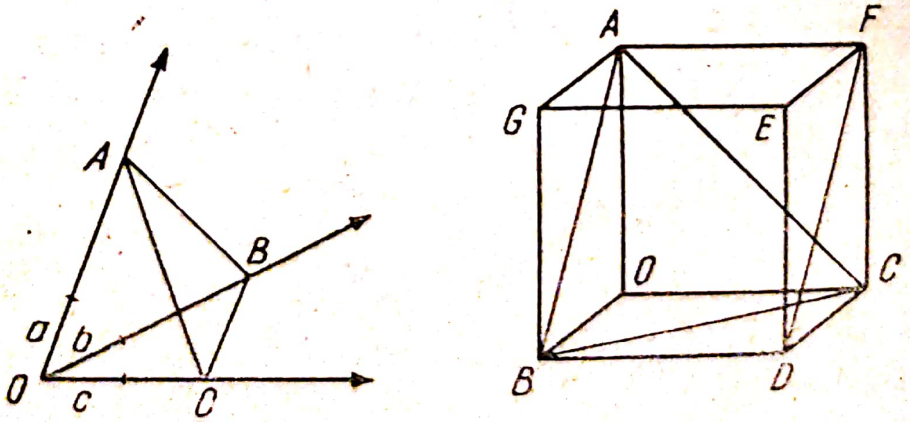


Fig. 22. Axele cristalografice și cubul elementar.

La cubul elementar arătat în fig. 22, $a = b = c$. Planul $AGEF$ este denumit plan (100), deoarece intersecția

Scanned with OKEN Scanner

cu una din axe este a, astfel că $h = 1$, iar planul este paralel cu axele b și c. În mod similar, $GBDE$ este un plan (010), iar $EFCD$ este un plan (001). Evident, distanța dintre planele succesive de acest tip este egală cu a, lungimea laturii cubului elementar.

În mod similar, planul $ABDF$ este un plan (110) și ABC este un plan (111). Distanța dintre planele (110) este $a/\sqrt{2}$, iar între planele (111), este $a/\sqrt{3}$. Raportul distanțelor celor trei tipuri de plane este deci

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : 1/\sqrt{2} : 1/\sqrt{3}.$$

Relațiile pentru celelalte tipuri de rețea pot fi ușor stabilite după forma geometrică a rețelei.

Cristalele pot fi clasificate în șapte *sisteme cristaline*, care sînt caracterizate prin relația dintre a, b, și c, precum și prin unghiurile dintre acestea, α între b și c, β între a și c și γ între a și b. Sistemele cristaline sînt: cubic, romboedric, hexagonal, tetragonal, ortorombic, monoclinic și triclinic. Aceste sisteme se împart apoi în patrusprezece *rețele spațiale* sau *tipuri de rețele*, caracterizate prin structura celulei elementare.

Dacă ne imaginăm fiecare atom sau grupă de atomi dintr-un cristal ca fiind un punct, structura cristalului

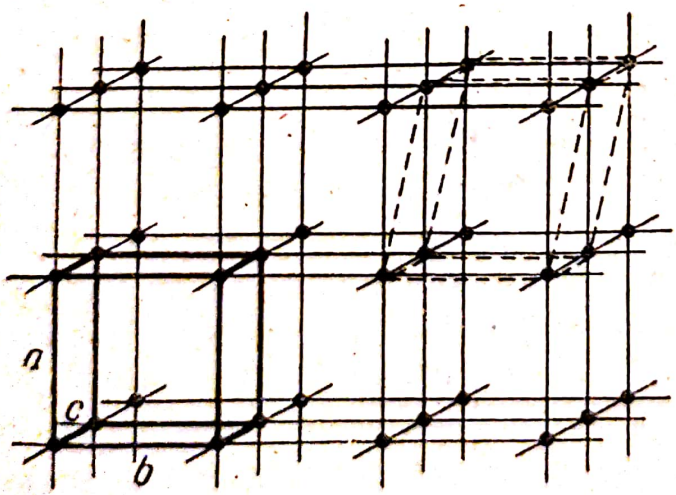


Fig. 23. Celule elementare.

poate fi reprezentată printr-un sistem tridimensional de puncte, denumit rețea spațială. În fig. 23 este arătat un sistem tetragonal. În acest sistem, $a = b \neq c$, iar $\alpha =$

Scanned with OKEN Scanner

$= \beta = \gamma = 90°$. Paralelipipedele din figură reprezintă *celulele elementare*, care există în număr infinit. Se obișnuiește însă să se aleagă o celulă elementară care determină simetria cristalului și are cel mai mic volum, acest fel de celulă fiind indicat cu a, b, și c în fig. 23. Deoarece fiecare punct este la colțul a opt celule elementare, numai 1/8 din fiecare punct aparține unei anumite celule elementare, așa că avem $(8 \times 1/8) = 1$ punct în fiecare

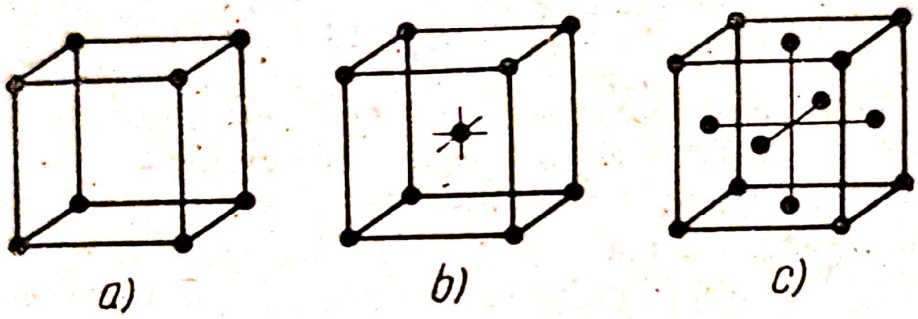


Fig. 24. Celule elementare cubice:
a — simplă; *b* — centrată; *c* — centrată facial.

celulă elementară. O astfel de celulă este denumită *celulă primitivă*, dar o celulă elementară poate conține mai multe puncte, după cum se vede din cele trei tipuri de celulă elementară existente în sistemul cubic. Cele trei cuburi conțin respectiv unul, două și patru puncte, după cum se vede în fig. 24.

Fiecare din sistemele cristaline se poate împărți într-un număr de *clase cristalografice* sau *grupe punctuale*, al căror total este 32. Grupele punctuale ale unui sistem diferă prin proprietățile de simetrie respective, deoarece cristalele sînt formate din diferite grupe de atomi. La sistemele mai extinse, diagramele atomilor în cristal se repetă la intervale regulate (ca la modelele unui tapet de pereți) și se poate arăta că există 230 de variante distincte posibile, care sînt denumite *grupe spațiale*. Fiecare grupă spațială posedă proprietăți de simetrie proprii, distincte și una dintre primele probleme în interpretarea unei radiocristalograme de difracție este de a se atribui corect cristalul, grupei spațiale respective.

Scanned with OKEN Scanner

C. PROPRIETĂȚI DE SIMETRIE

Analiza cuprinzătoare a proprietăților de simetrie depășește scopul prezentei lucrări, dar cunoașterea unora dintre diversele tipuri de simetrie se poate realiza prin examinarea figurilor geometrice simple. Orice acțiune care nu schimbă înfățișarea unei figuri este denumită acțiune

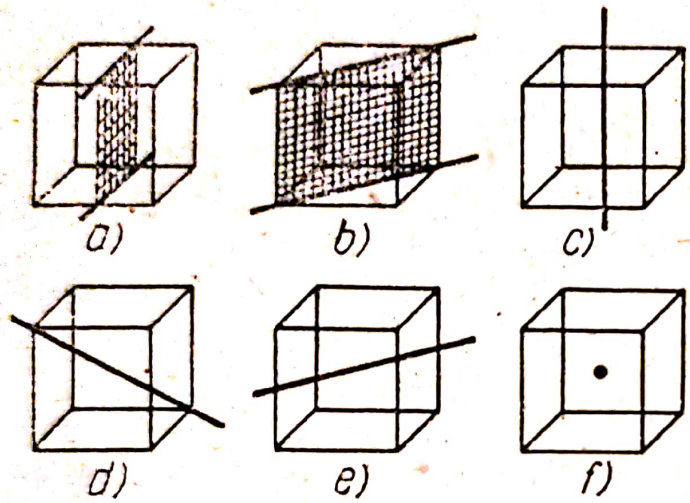


Fig. 25. Elementele de simetrie ale cubului:

a — trei axe cvadruple; *b* — patru axe duble; *c* — șase axe duble; *d* — trei plane în oglindă; *e* — șase plane în oglindă; *f* — un centru de inversie.

simetrică. De exemplu, dacă un pătrat este rotit în jurul unei axe perpendiculare pe planul pătratului și care trece prin centrul lui, rotația cu 90°, 180°, 270° sau 360° nu îi schimbă înfățișarea și axa este denumită *axă de simetrie* cvadruplă, deoarece există patru poziții care nu pot fi deosebite între ele.

Un alt tip de simetrie este *planul de simetrie* sau *planul de oglindire*. Dacă o figură este bisectată de un plan de simetrie, cele două jumătăți ale figurii sînt fiecare ca imaginea în oglindă a celeilalte. În plus, figura poate avea un *centru de simetrie*, astfel încît o dreaptă ce trece prin acest punct va tăia suprafața figurii la distanțe egale de punct.

Axa, planul sau centrul de simetrie sînt numite *elemente* de simetrie și în fig. 25 sînt arătate cele 23 de elemente de simetrie ale unui cub solid.

La sisteme mai extinse sînt posibile și alte elemente de simetrie sau diferite combinații ale acestor elemente de simetrie care dau naștere la cele 230 de grupe spațiale.

Scanned with OKEN Scanner

D. ECUAȚIA BRAGG

W.H. Bragg și fiul său W.L. Bragg au continuat lucrările lui von Laue și au dat o explicație mai simplă a difracției radiațiilor X în cristale. Ei au arătat că radiațiile X se comportă ca și cum ar fi reflectate de planele atomilor din cristal. Să presupunem că AA', BB', CC' ..... din fig. 26, a sînt plane cu atomi identici într-un cristal și să presupunem că un fascicul paralel de radiații X cade pe suprafața cristalului sub un unghi θ după cum se arată în figură. O parte din radiație va fi reflectată și o parte va trece și va cădea pe alte plane din cristal. Deși toate radiațiile reflectate de un plan vor fi în fază, cele reflectate de plane diferite vor fi în fază numai dacă diferența lungimii parcursului este egală cu un număr întreg de lungimi de undă. În fig. 26,*a*, diferența

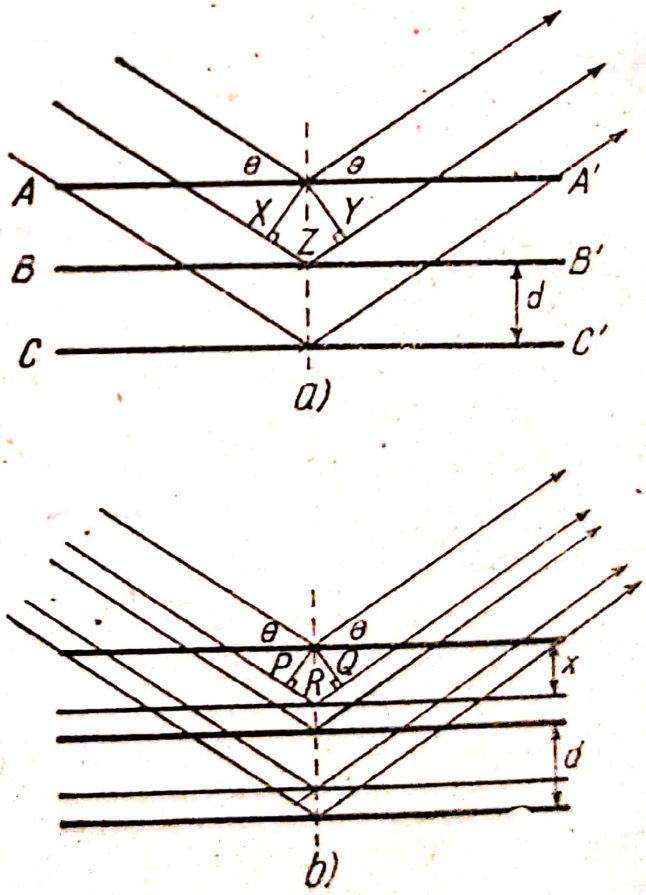


Fig. 26. Plane de reflexie într-un cristal.

lungimilor parcursurilor razelor 1 și 2 este $(XZ + YZ)$. Deoarece $XZ = YZ = d \sin \theta$, distanța suplimentară parcursă de raza 2 este $2d \sin \theta$. Pentru ca radiațiile să fie

Scanned with OKEN Scanner

în concordanță de fază, aceasta trebuie să fie egală cu un număr întreg de lungimi de undă, adică

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (6.1)$$

în care λ este lungimea de undă a radiației incidente, iar $n = 1, 2, 3...$. Deoarece $\sin\theta$ nu poate depăși unitatea, distanța minimă la care se poate observa reflexia este $d = \lambda/2$.

Ecuația (6.1) este denumită *ecuația Bragg*. Pe măsură ce unghiul θ crește, se obține o serie de fascicule, fiecare fascicul corespunzînd unei valori diferite a lui n. Radiațiile produse pentru $n = 1, 2, 3.....$sînt denumite reflexii de ordinul întîi, al doilea și al treilea. Fiecare grup de plane dintr-un cristal dă naștere la reflexii și o reflexie se caracterizează mutiplicînd cu n indicii Miller ai planului care produce reflexia; de exemplu, reflexia de-al doilea ordin a unui plan (110) ar fi reflexia 220.

Dacă un cristal conține mai multe feluri de atomi, deseori se întîmplă ca planele succesive de un anumit tip să nu fie identice. De exemplu, în cristalul de clorură de sodiu, vom vedea că, deși planele succesive (100) și (110) sînt identice, planele (111) alternează și sînt compuse în întregime din ioni de sodiu sau în întregime din ioni de clorură. Capacitatea unui atom de a difuza radiații X este proporțională cu numărul electronilor extranucleari, deci intensitățile radiațiilor reflectate de cele două plane (111) vor fi diferite. Intensitatea fasciculului rezultant va depinde de relațiile de fază dintre radiațiile difractate de cele două tipuri de plane (111).

Să presupunem că al doilea tip de plan se află întotdeauna la distanța x față de primul tip de plan, distanța dintre planele succesive identice fiind d, după cum se arată în fig. 26,*b*. Diferența de drum dintre radiațiile 1 și 4 este $PR + QR$, adică $2x \sin\theta$ și dacă radiația 4 intensifică radiațiile 1, 2 și 3, atunci $m\lambda = 2x \sin\theta$, în care $m = 1, 2, 3...$. Toate radiațiile reflectate de aceste plane vor fi deci în fază și va rezulta un fascicul reflectat intens.

Pe de altă parte, dacă diferența de drum dintre radiațiile 1 și 4 ar fi exact egală cu un număr întreg de jumă-

Scanned with OKEN Scanner

tăți de lungimi de undă, radiația 4 ar interfera cu radiațiile 1, 2 și 3, iar intensitatea fasciculului reflectat ar fi mult mai redusă.

Dacă $x = d/2$, intensificarea are loc cînd $m = 2n$, așa că reflexiile de ordin par vor fi mari; cînd $m = (2n - 1)$ are loc interferența și reflexiile de ordin impar sînt slabe. La $x = d/4$, are loc intensificarea reflexiilor de ordinele al doilea, al șaselea și al zecelea, iar reflexiile de ordinele al patrulea și al optulea sînt slabe. Variațiile intensităților reflexiilor de la un anumit grup de plane pot deci folosi la stabilirea unei relații între x și d.

E. METODE EXPERIMENTALE

Spectrometrul cu radiații X, folosit de cei doi Bragg (tatăl și fiul), este prezentat schematic în fig. 27. O placă A de metal (paladiu sau molibden) se bombarda cu un fascicul de electroni. Radiațiile X erau filtrate și trecute printr-un colimator, prin fantele B și C, apoi lăsate să cadă pe cristalul D. Radiațiile reflectate treceau în detectorul E, plin cu un gaz ușor ionizabil cum este bromura de metil, iar ionii rezultați erau colectați de electrodul F. Cristalul și detectorul erau rotite și astfel se observau

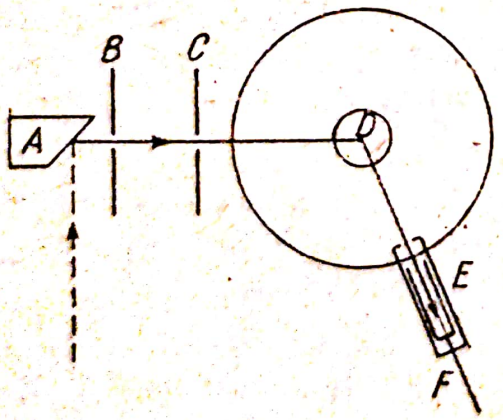


Fig. 27. Spectrul Bragg cu radiații X.

radiațiile reflectate intense succesive, la diferite unghiuri de incidență.

Fiecare din fețele principale ale cristalului este expusă pe rînd și se observă unghiurile la care se găsesc reflexiile de diverse ordine. Este deci necesar să se folosească un

Scanned with OKEN Scanner

cristal mare și, în unele cazuri, să se folosească fețe care nu există în mod natural; de exemplu, într-un cristal cubic, planul (111) este tăiat artificial. Metoda necesită o durată de timp destul de lungă și este folosită mai ales la obținerea unor intensități precise.

Una din cele mai larg răspîndite metode, care folosește un monocristal, este *metoda cu cristal rotitor*. Un cristal mic, care absoarbe numai o parte din radiație, se rotește în jurul unei axe paralele cu axa cristalului. Pe măsură ce cristalul se rotește, diferitele plane ajung în astfel de poziții încît:

$$n\lambda = d \sin \theta \qquad (6.2)$$

și se produce o succesiune de fascicule (fig. 28).

Acestea cad pe un film fotografic cilindric, a cărui axă coincide cu axa de rotație. Fasciculele difractate se află pe suprafața unui grup de conuri, ale căror vîrfuri sînt în cristal și ale căror unghiuri semiverticale sînt de $(90-\theta)°$. Fiecare con va produce pe film un cerc de puncte care, la desfacerea filmului, devin linii de strat. Rotind cristalul împrejurul celorlalte două axe principale, se obțin alte diagrame de difracție și astfel se află distanțele dintre diferitele plane.

Deoarece nu totdeauna se pot găsi cristale mari, bine formate, în multe experimente de difracție cu radiații X se folosește *metoda pulberilor*. Proba în stare de pul-

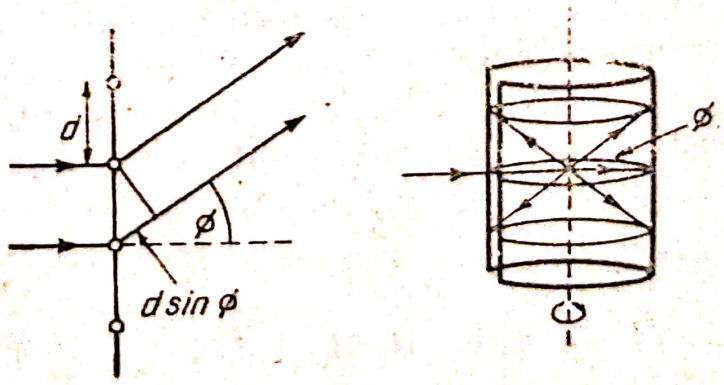


Fig. 28. Metoda cu cristal rotitor.

bere, constînd dintr-un mare număr de cristale mici, e conținută într-un tub capilar mic de sticlă și iradiată cu un fascicul de radiații X monocromatice. Deși cristalele

Scanned with OKEN Scanner

vor fi orientate la întîmplare, o parte din ele vor fi astfel orientate, încît ecuația Bragg corespunde la anumite plane și astfel va rezulta un fascicul difractat de radiații X. Fasciculele sînt lăsate să cadă pe o bandă de film fotografic, așa cum se arată schematic în fig. 29. Proba

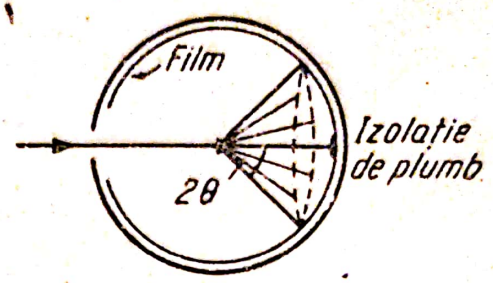


Fig. 29. Metoda cu substanță în pulbere.

se rotește foarte încet, astfel că sînt înregistrate, în timpul expunerii, reflexiile de la toate planele diferite ale cristalelor. Problema următoare este aceea de a stabili seriile de plane care produc fiecare linie de pe fotografie. Dacă acest lucru nu este prea dificil pentru cristalele de simetrie accentuată, cum sînt cele aparținînd sistemelor cubic sau hexagonal, este extrem de dificil de a identifica numeroasele linii produse de cristale de simetrie redusă. Se pot calcula dimensiunile celulelor elementare, măsurînd distanța dintre liniile fasciculului nedifractat care, după forma geometrică a aparatului, dă θ pentru fiecare plan, deci și intervalele dintre plane.

Spectrul produs de o substanță în stare de pulbere este caracteristic pentru acea substanță și, în consecință, poate fi folosit la analiza calitativă a amestecurilor în pulbere. Substanțele care sînt numai în parte cristaline dau spectre difuze; astfel de substanțe sînt polimerii din fibrele naturale și sintetice. Așadar, spectrul produs de o fibră dă indicații asupra cristalinității ei.

F. STRUCTURILE NaCl ȘI KCl

Examinînd forma exterioară a cristalelor acestor două substanțe, se ajunge la concluzia că ambele aparțin sistemului cubic, așa că structurile lor vor fi simple cubice,

Scanned with OKEN Scanner

și anume, cubic cu fețe centrate sau cubic centrate intern. Fiecare din aceste structuri se caracterizează printr-un raport anumit al distanțelor dintre planele succesive de anumite tipuri:

	d_{100}	d_{110}	d_{111}
Simplu cubic	1 :	$1/\sqrt{2}$:	$1/\sqrt{3}$
Cubic cu fețe centrate	1 :	$1/\sqrt{2}$:	$2/\sqrt{3}$
Cubic centrat intern	1 :	$\sqrt{2}$:	$1/\sqrt{3}$

Deci la un anumit cristal, este posibil să se facă distincție între aceste structuri, dacă raportul dintre distanțe poate fi determinat.

Cei doi Bragg au produs radiații X de la o placă de paladiu și, în cazul NaCl, au găsit că cele trei reflexii de ordinul întîi apar la unghiuri de aproximativ 5,9° (100), 8,2° (110) și 5,2° (111). Folosind ecuația Bragg, raportul distanțelor interplanare se obține din

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{\sin 5{,}9°} : \frac{1}{\sin 8{,}4°} : \frac{1}{\sin 5{,}2°} =$$
$$= 1{,}00 : 0{,}70 : 1{,}13$$

care este aproape exact raportul necesar pentru o structură cubică cu fețe centrate. În afară de aceasta, reflexiile de ordin impar (111) sînt slabe, iar reflexiile de ordin par sînt puternice, ceea ce arată că exact la jumătatea distanței dintre două plane identice există un plan de tip diferit (vezi subcapitolul D).

Aceste rezultate se explică complet prin structura arătată în fig. 30. Toate planele (100) și (110) conțin atomi sau ioni atît de Na, cît și de Cl, și, în consecință, reflexiile de ordin succesiv scad în mod regulat ca intensitate. Se vede că planul ABC (111) este format în întregime din atomi sau ioni de Na, iar planul incomplet (111) XYZ este compus în întregime din atomi sau ioni de Cl. Dacă $AX = x$, atunci $d_{100} = x$, $d_{110} = x/\sqrt{2}$ iar distanța dintre planele *identice* (111) este egală cu $2x/\sqrt{3}$, așa cum reiese din rezultatele experimentale. Reflexia de prim ordin a planului (111) este slabă, deoarece este formată din reflexiile de la cele două tipuri de plane (111) care nu sînt

Scanned with OKEN Scanner

în fază. Reflexia de al doilea ordin este puternică, deoarece reflexiile de la cele două tipuri de plane (111) sînt acum în fază.

Ar fi de așteptat ca KCl să aibă o structură similară, dar din reflexiile observate rezultă un raport între dis-

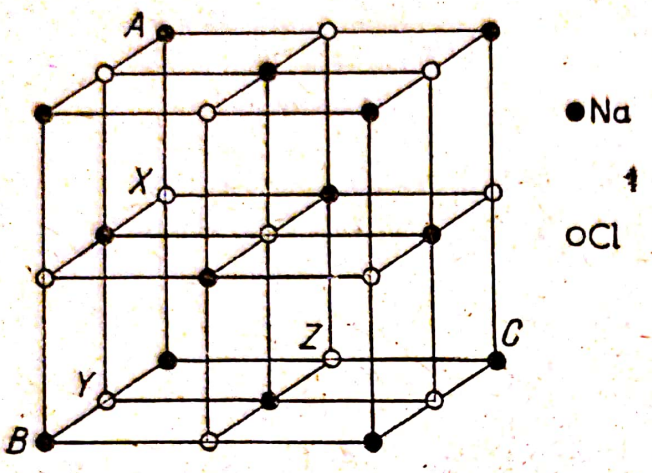


Fig. 30. Structura clorurii de sodiu

tanțele interplanare de $1 : 1/\sqrt{2} : 1/\sqrt{3}$, adică raportul corespunzător unei structuri simple cubice. De fapt, cele două structuri sînt identice și planele (111) vor consta în întregime din atomi sau ioni de K sau de Cl. Deoarece capacitatea unui atom de a difracta radiațiile X este aproximativ proporțională cu numărul său atomic, K^+ și Cl^- nu vor putea fi distinși între ei, fiecare avînd 18 electroni extranucleari. În consecință, planele (111) succesive apar identice pentru radiațiile X, iar reflexiile de ordin impar vor lipsi complet, așa că distanța rezultată a planelor (111) este $x/\sqrt{3}$.

Datele de mai sus pot fi deduse ușor, stabilind corect reflexiile și examinînd calitativ variațiile intensităților. Structura corespunde presupunerii făcute în subcapitolul *A*, la deducerea unei distanțe K—Cl de 3,14 Å, și calcule similare pentru NaCl duc la o distanță Na—Cl de 2,82 Å. O dată aceste distanțe cunoscute, cristalele de NaCl pot fi folosite pentru a determina lungimile de undă ale radiațiilor X, care apoi pot fi utilizate la cercetarea unor cristale mai complicate.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a stabili structura unui cristal ceva mai complicat, trebuie să se examineze multe din amănuntele fine ale diagramei de difracție cu radiații X. Se identifică și se măsoară intensitățile diferitelor reflexii și, pe baza acestor date, este posibil de obicei să se stabilească grupa spațială a cristalului și să se calculeze dimensiunile celulei elementare.

Cristalele formate din molecule mari conțin numeroși atomi în celula elementară, distanța dintre acești atomi fiind de cel mai mare interes pentru chimist. Determinarea acestor distanțe și a unghiurilor dintre legături este deseori o problemă dificilă, dar putem avea o idee despre metoda folosită examinînd un cristal compus din molecule biatomice (vezi fig. 31).

Să presupunem că a, b și c sînt dimensiunile celulei elementare de-a lungul axelor respective x, y și z și că trebuie să se afle lungimea legăturii A—B. Dacă examinarea este limitată la cazul bidimensional, toate planele luate în considerare sînt de tipul (hkO), deoarece sînt paralele cu axa z; sînt arătate trei plane (210). Dacă

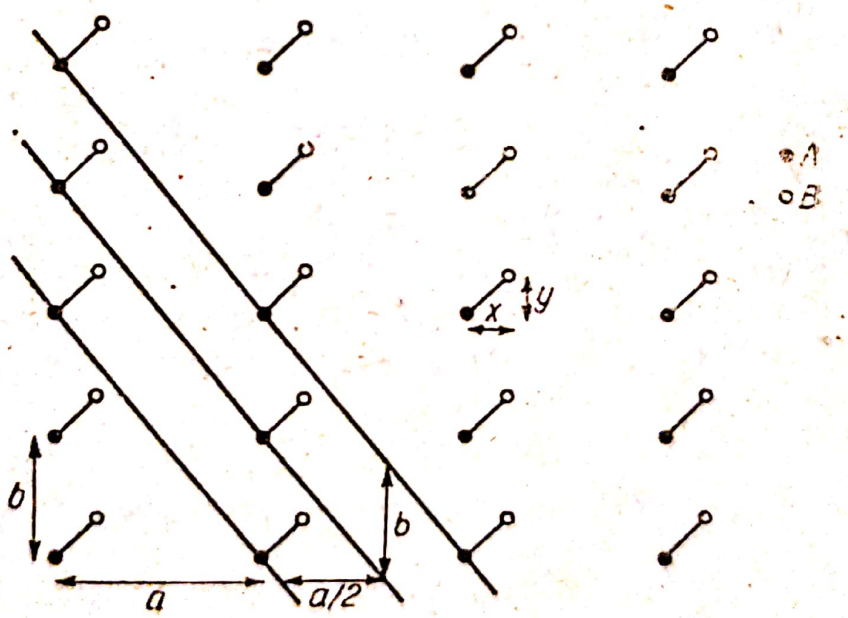


Fig. 31. Plane (210) într-un cristal de moleculă biatomică.

atomii A au coordonate (0,0), coordonatele atomilor B legați de atomii A vor fi (x,y).

Dacă unghiul de incidență este astfel, încît reflexiile de la planele (210) ale atomilor A se intensifică între ele, reflexiile de la aceste plane vor fi în fază, adică diferența de fază a undelor reflectate de planele adiacente de acest tip va fi de 360° sau de 2π radiani. Această diferență de fază are loc atunci cînd distanța dintre plane, măsurată de-a lungul axelor x și y, este dată de raporturile a/h și din b/k, adică $a/2$ și b respectiv pentru planele (210). Dar planele atomilor B se află între planele atomilor A, iar undele reflectate de la cele două tipuri de plane nu vor fi în fază între ele. Diferența de fază dintre cele două grupuri de unde este direct proporțională cu distanța dintre cele două tipuri de plane. Deci, diferențele de fază de-a lungul axelor x și y sînt, respectiv, $\varphi_x = 2\pi xh/a$ și $\varphi_y = 2\pi yk/b$. Extinzînd argumentația la cele trei dimensiuni, diferența totală de fază este

$$\varphi = 2\pi\left(\frac{xh}{a} + \frac{yk}{b} + \frac{zl}{c}\right) \tag{6.3}$$

deci, pentru un plan (210),

$$\varphi = 2\pi\left(\frac{2x}{a} + \frac{y}{b}\right) \tag{6.4}$$

Difuzia rezultată de la orice serie de plane este suma undelor fiecărui plan, ținînd seama de diferențele de fază. Această sumă este denumită *factor de structură*, notat cu $F(hkl)$ și se obține din relația:

$$F(hkl) = f_1 exp[2\pi i(x_1h/a + y_2k/b + z_1l/c)] +$$
$$+ f_2 exp[2\pi i(x_2h/a + y_2k/b + z_2l/c)]\ldots$$
$$= \sum_n f_n exp[2\pi i(x_nh/a + y_nk/b + z_nl/c)] \tag{6.5}$$

Însumarea se face pentru toți atomii din celula elementară. În acestă expresie, exponentul este puterea la care se ridică e, i este egal cu rădăcina pătrată a lui -1, iar f_n este *factorul de difuzie atomică* al atomului al n-lea și este aproximativ egal cu numărul atomic.

Scanned with OKEN Scanner

Deci factorul de structură pentru planele (210) ale cristalului format din molecula $A—B$ este :

$$F(210) = f_A exp[2\pi i(0)] + f_B exp[2\pi i(2x/a + y/b)] = \\ = f_A + f_B exp[2\pi i(2x/a + y/b)] \qquad (6.6)$$

Importanța factorului de structură constă în faptul că intensitatea unui fascicul reflectat de o serie de plane este proporțional cu pătratul factorului de structură, adică $I(hkl)$ este direct proporțional cu :

$$\left\{\sum_n f_n exp\ [-2\pi i(x_n h/a + y_n k/b + z_n l/c)]\right\}^2 \qquad (6.7)$$

În cazul simplu al cristalului compus din moleculele $A—B$, valorile lui x, y și z pot fi găsite prin metoda aproximațiilor succesive, obținîndu-se pentru toate reflexiile o bună corespondență între intensitățile calculate și cele observate. Lungimea legăturii $A—B$ este deci $\sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}$.

Procedeul de mai sus, de presupunere a structurii și de comparare a calculului cu observația, se aplică numai dacă celula elementară conține relativ puțini atomi; procedeul este însă cu totul necorespunzător pentru stabilirea structurii unei molecule mari. Este deci necesară o metodă pentru a deduce structura direct din intensitățile observate ale diferitelor reflexii.

Cristalul poate fi considerat ca o zonă tridimensională de densitate electronică variabilă. În vecinătatea atomilor, densitatea electronilor va fi, în general, foarte ridicată, iar între atomi, ea va fi mult mai redusă. Deoarece radiațiile X sînt difuzate mai mult de electroni, decît de nucleu, difuzia radiațiilor X în cristal poate fi considerată ca o difuzie a regiunilor cu densitate mare de electroni. Dacă se poate măsura densitatea electronilor din cristal, este logic să se presupună că regiunile de densitate ridicată corespund cu pozițiile atomilor.

Din cauza caracterului periodic al structurii unui cristal, se poate exprima densitatea electronilor ρ, într-un punct (x, y, z) printr-o serie Fourier de forma următoare :

$$\rho(y,x,z) = \frac{1}{CV} \sum_{h=-\infty}^{h=+\infty} \sum_{k=-\infty}^{k=+\infty} \sum_{l=-\infty}^{l=+\infty} F(khl) exp[-2\pi i(xh/a + \\ + yk/b + zl/c)] \qquad (6.8)$$

În această expresie, C este o constantă, iar V este volumul celulei elementare. Pentru a calcula densitatea electronilor în punctul (x,y,z), este necesar să se cunoască valoarea lui F pentru fiecare fascicul reflectat observat, precum și dimensiunile celulei elementare. Deoarece $I(hkl)$ este direct proporțional cu $[F(hkl)]^2$, se pot obține valorile $\pm F(hkl)$ prin determinarea atentă a intensităților petelor produse de reflexiile de la diferitele plane. Dacă se stabilește semnul lui F pentru fiecare reflexie, și se substituie valorile în ecuația (6.8), suma contribuțiilor tuturor planelor va da densitatea de electroni în punctul (x,y,z). Operația se poate apoi repeta pentru alte puncte, rezultînd astfel o diagramă a densităților de electroni, care permite să se localizeze pozițiile atomilor în punctele cu densitate ridicată de electroni.

Din nefericire, în general este imposibil să se stabilească semnul lui F pentru orice reflexie, numai prin examinarea diagramei de difracție cu radiații X. Problema atribuirii semnului corect lui F pentru fiecare reflexie, denumită „problema fazei", este cea mai importantă piedică în determinările de structuri. În prezent, există mai multe metode pentru a se obține unele date asupra semnelor factorilor de structuri mai mari, care contribuie cel mai mult la densitatea de electroni. Folosind astfel de metode, se poate trasa o diagramă brută a densităților de electroni, care ne va sugera semnele posibile ale altor factori de structură. Dacă vor apărea regiuni cu densitate de electroni negativă, sau dacă distanțele interatomice vor fi mult prea mici sau prea mari, înseamnă că s-au folosit semne nepotrivite pentru factorii de structură și acestea trebuie corectate. Incluzînd din ce în ce mai mulți factori de structură mai mici, diagrama densităților de electroni se va îmbunătăți tot mai mult pînă cînd va fi posibil să se ajungă la distanțe interatomice foarte exacte. Uneori se obțin rezultate mai precise la temperaturi joase, de exemplu, la 77°K, deoarece, în acest caz, vibrațiile cristalului sînt mai mici, deci zonele de densitate ridicată de electroni sînt mai nete.

Scanned with OKEN Scanner

H. SUMAR AL APLICAȚIILOR

Dacă moleculele dintr-un cristal sînt mici sau posedă un grad înalt de simetrie, este posibil de obicei să se obțină o determinare completă a structurii. Progresele recente realizate în îmbunătățirea diagramelor de densități de electroni au redus eroarea de determinare a legăturilor la mai puțin de 0,01Å, cu condiția ca să se țină seama de efectele vibrațiilor moleculare.

Un neajuns al metodei este că, din cauza factorului scăzut de difuzie, atomii de hidrogen sînt foarte dificil de localizat, ei putînd fi detectați numai prin metode foarte fine de determinare. Totuși, dacă se pot cunoaște pozițiile celorlalți atomi din datele obținute cu radiații X, atomii de hidrogen pot fi localizați prin metoda *difracției de neutroni*. Lungimea de undă a unui fascicul de neutroni este $\lambda = h/mv$, dar factorii de difuzie atomică pentru neutroni nu depind în mod direct de numărul atomic. Atomii de deuteriu au un factor de difuzie ridicat, așa că, după localizarea celorlalți atomi în poziții cunoscute, poziția atomilor de deuteriu poate fi stabilită foarte precis.

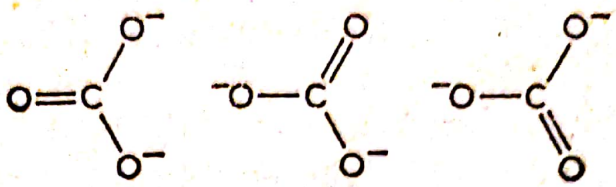
Încă din 1913, Bragg a arătat că, în diamant, fiecare atom de carbon este înconjurat de alți patru, la o distanță de 1,54 Å și aranjați tetraedric. Pe de altă parte, s-a constatat că grafitul este alcătuit din straturi de atomi formînd hexagoane (lungimea legăturii C—C este de 1,42 Å, distanța dintre straturi fiind de 3,14 Å). Deoarece această distanță este mult mai mare decît fiecare lungime de legătură C—C, s-a ajuns la concluzia că straturile sînt legate prin forțe van der Waals. Deci ele pot ușor să alunece unele peste altele, ceea ce explică proprietățile lubrifiante ale grafitului.

Prin metode cu radiații X au fost determinate structurile unui foarte mare număr de compuși anorganici. S-a arătat că ionii NO_3^- și $CO_3^=$ sînt plani și simetrici, așa că, conform teoriei legăturilor de valență, structurile lor pot fi descrise prin termenii de rezonanță dintre diversele structuri canonice. Pentru ionul $CO_3^=$, structurile posibile sînt arătate în fig. XXVIII iar lungimea legăturii C—O,

Scanned with OKEN Scanner

de 1,31 Å, se situează între lungimea legăturii simple de circa 1,43 Å și lungimea legăturii duble de 1,21 Å.

Analiza cu radiații X a structurii cristaline a jucat un rol important și în elucidarea structurii silicaților com-



XXVIII

plecși. Atomii de siliciu și de oxigen se pot lega între ei pentru a forma catene, cicluri, straturi și rețele tridimensionale, iar modul în care sînt legați constituie baza pentru clasificarea silicaților. Capacitatea unui element (de exemplu, aluminiul) de a înlocui într-o măsură mai mică sau mai mare pe un altul (de exemplu, siliciul), fără a afecta structura generală, a fost pusă în evidență prin analiză cu radiații X, reușind prin aceasta să se clarifice rezultatele analitice confuze obținute anterior.

În chimia organică, studiile cu radiații X au confirmat că așa-numiții compuși alifatici „cu catenă dreaptă" au în realitate catene în zig-zag cu o lungime de legătură C—C de 1,54 Å și un unghi între legături de 109,5°. S-a stabilit că molecula de benzen este plană, cu lungimi de legătură C—C identice, de 1,392 Å. La lungimile legăturilor C—C din naftalină și antracen, s-au constatat variații de pînă la $\pm$ 0,030 Å, fapt de mare interes pentru chimia teoretică.

Domeniul în care metoda de analiză cu radiații X a adus unele dintre cele mai spectaculoase contribuții a fost cel al moleculelor organice mari. În 1932, Bernal a arătat că structura general acceptată a formulei steroizilor era incorectă și, deși analiza nu putea indica structura corectă, aceasta a fost curînd descoperită prin alte mijloace, deschizînd astfel calea unor mari progrese în domeniul chimiei steroizilor. În ultimii ani, prin metode cu radiații X s-au determinat structurile unor molecule mari, ca de exemplu, benzilpenicilina și vitamina B 12.

Scanned with OKEN Scanner

VII

Difracția electronilor în gaze și vapori

A. INTRODUCERE

Cînd un fascicul monocromatic de radiații X trece printr-un mediu de gaz sau de vapori și, după difracție, este lăsat să cadă pe o placă fotografică timp de mai multe ore, pe această placă se vor observa o serie de cercuri concentrice. Diagrama de difracție este caracteristică structurii fiecărei molecule, întrucît moleculele dintr-un gaz sînt suficient de distanțate ca să nu interacționeze între ele. Deși, în principiu, metoda se poate folosi pentru a se obține date asupra structurii, în practică a fost însă puțin folosită, întrucît se pot obține date similare mult mai ușor prin studiul difracției unui fascicul de electroni printr-un gaz.

Lungimea de undă a electronilor este dată de relația lui de Broglie $\lambda = h/mv$, în care m și v sînt masa și viteza electronului, iar h este constanta lui Planck. În experiențele de difracție de electroni, aceștia sînt accelerați de un potențial de circa 40 kV care produce o lungime de undă de circa 0,06 Å. După trecerea printr-un colimator, fasciculul de electroni străbate timp de cîteva secunde un jet de gaz, înainte de a cădea pe o placă fotografică. Presiunea în aparat este menținută în jur de 10^{-5} mmHg, astfel că moleculele rămase produc o diagramă de difracție clară (vezi fig. 32).

Examinînd placa fotografică, se observă pe ea o regiune centrală întunecată, datorită fasciculului nedifractat, în jurul căreia se află un număr oarecare de cercuri difuze cu intensități alternante. De fapt, aceasta este o imagine optică destul de corectă, căci trasările densitometrului

Scanned with OKEN Scanner

arată că inelele care apar întunecate corespund la puncte de inflexiune pe un fond în permanentă estompare. În consecință, în lucrările mai vechi, pozițiile maximelor de

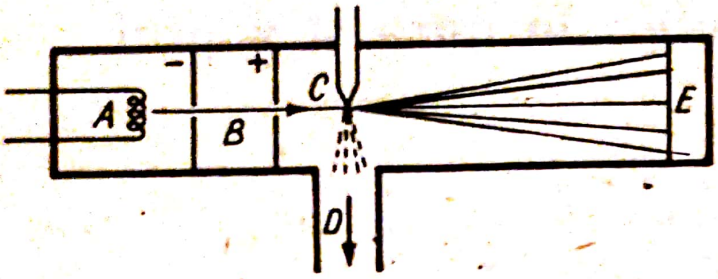


Fig. 32. Schema aparatului de difracție electronică :
A — filament; *B* — voltaj de accelerare și fante; *C* — jet de molecule; *D* — conductă de pompare; *E* — placă fotografică.

intensitate aparente erau apreciate cu ochiul, căci folosirea trasărilor densitometrului ducea la rezultate mai puțin exacte.

B. ECUAȚIA LUI WIERL ȘI METODA CORELAȚIEI

Ciocnirile dintre fasciculul de electroni și jetul de molecule de gaz pot fi elastice sau neelastice; ciocnirile neelastice produc o difuzie *incoerentă*, iar ciocnirile elastice produc o difuzie *coerentă*. Difuzia coerentă poate fi considerată ca fiind formată din două componente : difuzia coerentă atomică și difuzia coerentă moleculară. Într-o experiență de difracție de electroni apar toate trei tipurile de difuzii; difuzia incoerentă și componenta atomică a difuziei coerente sînt cauza estompării bruște a fondului, iar cercurile concentrice sînt produse de difuzia coerentă moleculară, care depinde de structura moleculei. În fig. 33 sînt arătate contribuțiile celor trei tipuri de difuzii la curba experimentală de difuzie.

Intensitatea difuziei coerente moleculare se obține din ecuația lui Wierl :

$$I_m = \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^{n} \sum_{j=1}^{n} Z_i Z_j \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}} \qquad (7.1)$$

în care $s = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$. (7.2)

Scanned with OKEN Scanner

În aceste ecuații, Z_i și Z_j sînt numerele atomice ale atomilor i și j, ce se găsesc într-o moleculă cu n atomi la distanța r_{ij}. Lungimea de undă a electronilor este λ iar θ este unghiul dintre fasciculele incident și difuzat.

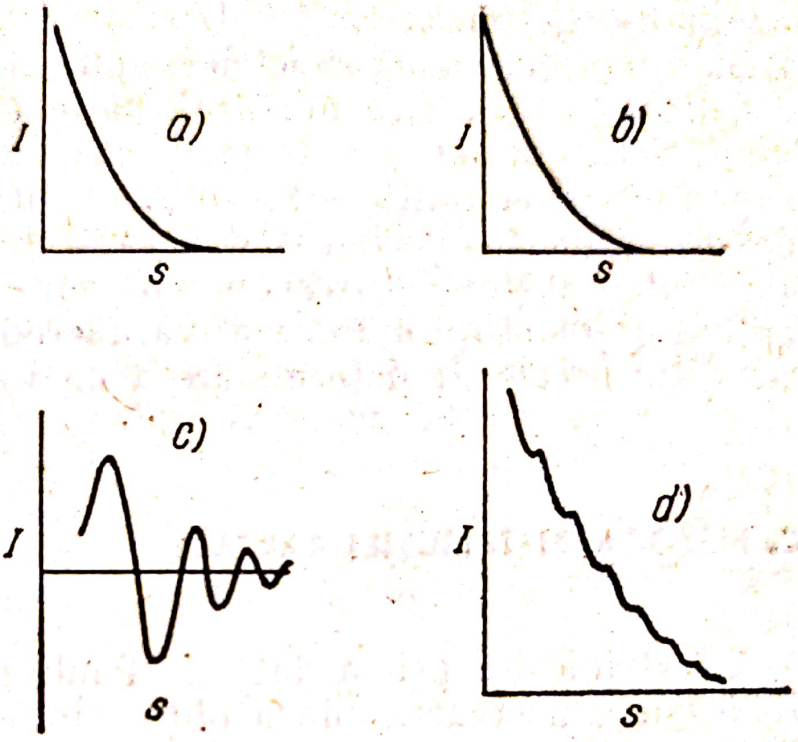


Fig. 33 *a* — difuzie incoerentă; *b* — difuzie coerentă atomică; *c* — difuzie coerentă moleculară; *d* — difuzie totală rezultantă.

Însumarea cuprinde toate perechile de atomi din moleculă, indiferent dacă atomii sînt sau nu legați între ei.

De exemplu, în cazul moleculei SO_2, făcînd substituțiile necesare în ecuația (7.1) se obține:

$$I_m = 2 \times 16 \times 8 \frac{\sin sr_{O-O}}{r_{S-O}} + 8 \times 8 \frac{\sin sr_{O-O}}{sr_{O-O}} \quad (7.3)$$

în care factorul 2 intervine din cauză că atomul S poate fi cuplat cu oricare atom O. Pentru a utiliza curba de difuzie experimentală, presupunem pentru r_{S-O} și r_{O-O} anumite valori și comparăm apoi curba de difuzie calculată cu cea experimentală. Se corectează apoi cele două distanțe pentru o cît mai bună corespondență între curbe și astfel, în cazul SO_2, se ajunge la o lungime de legătură de $1{,}45 \pm 0{,}02$Å, pentru legăturile S—O. Lipsa de precizie în determinarea acestor lungimi de legături, precum și incertitudinea în privința distanței O—O au ca rezultat faptul că unghiul O—S—O nu poate fi de-

terminat decît cu o precizie mică : 124 ± 15°. Rezultatele se pot compara cu valorile 1,432 Å și 120°14′ obținute din spectrele în microunde.

Metoda de corectare a distanțelor interatomice pentru obținerea unei corespondențe între calcul și experiență este denumită *metoda corelației*. Deși aceasta este folositoare pentru molecule mici, simetrice, aplicarea ei devine foarte dificilă pe măsură ce numărul parametrilor crește. Mai mult, dacă obținem o corespondență destul de bună presupunînd o anumită structură, totuși nu ne putem da seama dacă, folosind o structură cu totul diferită, nu s-ar putea obține o corespondență mai bună. Numai admițînd o structură aproximativă, metoda corelației poate constitui o cale de determinare a unei structuri.

C. METODA DISTRIBUȚIEI RADIALE

A fost folosită prima dată de Pauling și Brockway, în 1935, în încercarea de a obține informații structurale fără a fi necesar să se presupună o anumită structură de probă. Molecula este considerată ca fiind continuă în spațiu, cu regiuni cu putere de difuzie variabile. Se poate astfel deduce o funcție, denumită funcție de distribuție radială, care este produsul energiilor de difuzie ale volumelor unitare, aflate la o distanță r. Reprezentînd această funcție prin $D(r)$, ea este exprimată aproximativ de relația :

$$D(r) = \sum_n k_n \frac{\sin s_n r}{s_n r} \qquad (7.4)$$

în care k_n este proporțională cu intensitatea maximului de ordinul n de pe curba experimentală și se apreciază vizual, r este distanța variabilă și s_n este valoarea lui s (vezi ecuația 7.2) pentru inelul de ordinul n. Sub o formă mai completă, funcția de distribuție radială este deci

$$D(r) = k_1 \frac{\sin s_1 r}{s_1 r} + k_2 \frac{\sin s_2 r}{s_2 r} + k_3 \frac{\sin s_3 r}{s_3 r} \ldots \qquad (7.5)$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece la deducerea ecuației s-au făcut unele aproximații iar intensitățile sînt apreciate vizual, $D(r)$ are o valoare aproximativă. Valoarea lui se calculează dînd lui r valori din 0,1 în 0,1 Å, și reprezentînd grafic $D(r)$ în funcție de r. Maximul lui $D(r)$ trebuie să fie situat în punctul unde r corespunde cu o distanță interatomică. Cu cît numerele atomice vor fi mai mari, cu atît este mai mare maximul.

Aplicînd această metodă la tetraclorura de carbon, Pauling și Brockway au obținut un maxim în regiunea lui 1,74 Å, corespunzînd distanței C—Cl, și un altul mai mare la circa 2,85 Å, care corespunde distanței C—Cl de 1,75 Å în modelul tetraedric. Folosind metoda corelației, s-a obținut pentru această distanță valoarea 1,76 Å. Au fost obținute alte maxime la valori mai mari ale lui r, dar acestea rezultă din faptul că în suma calculată s-au luat în considerare inele relativ puține. La moleculele mai mari, în care două distanțe interatomice pot fi destul de apropiate, maximele se întrepătrund. Acest fapt, împreună cu apariția unor maxime estompate, limitează mult posibilitățile de aplicare ale metodei.

D. REZULTATELE PRIMELOR CERCETĂRI DE DIFRACȚIE A ELECTRONILOR

Cu toate aceste dificultăți, în primele cercetări, metoda distribuției radiale a fost larg folosită pentru a se obține unele informații despre o structură brută, care era apoi îmbunătățită prin metoda corelației. Precizia de măsurare a distanțelor interatomice era de obicei de ordinul a $\pm$ 0,04 Å și unghiurile ascuțite puteau fi determinate cu o aproximație de un grad sau două. După cum s-a văzut în cazul SO_2, unghiurile obtuze sînt însă susceptibile de erori foarte mari și numai rareori se obțineau cu o aproximație mai mică decît $\pm$ 5°.

Dificultățile întîmpinate în încercarea de a localiza atomii de hidrogen, prin metode de difracție cu radiații X, au fost menționate în capitolul precedent. Problema este

Scanned with OKEN Scanner

mult mai acută în experimentele de difracție a electronilor, din cauza volumului mult mai mic de date obținute pe cale experimentală, iar pozițiile atomilor mai ușori sînt dificil de situat în prezența atomilor mai grei. În cazul SO_2, contribuția lungimilor de legătură S—O va fi aproximativ de patru ori mai mare decît cea a distanței O—O [vezi ecuația (7.3)], astfel că eroarea în determinarea distanței O—O va fi mai mare decît pentru distanța S—O. În consecință, deși incertitudinea în privința lungimii legăturii S—O va fi destul de mică dar incertitudinea în privința unghiului este destul de importantă.

Alți doi factori au contribuit la incertitudinea rezultatelor obținute din primele experiențe de difracție cu electroni. Pentru a simplifica interpretarea datelor experimentale, s-a presupus deseori că lungimile de legătură și unghiurile de legături, constatate într-un compus, sînt identice cu ale altui compus și, pe baza acestei presupuneri, s-au dedus și alte lungimi de legături și unghiuri. În afară de aceasta, în ecuația (7.1) nu s-a ținut seama de efectele vibrațiilor moleculare, care pot modifica lungimea de legătură cu mai multe zecimi de unități angström și pot denatura destul de considerabil unghiurile dintre legături.

Deși atît metoda experimentală, cît și interpretarea teoretică lăsau mult de dorit, rezultatele obținute între 1930 și 1940, folosind metoda de difracție cu electroni în cercetările de determinare a structurii moleculare, au jucat un rol important în dezvoltarea teoriilor moderne ale valenței. Pauling a arătat că, în multe molecule, lungimile de legătură nu corespund cu structura clasică unică și că, apelînd la ajutorul teoriei legăturilor de valență, se obțin rezultate mai bune admițînd o „rezonanță" între un anumit număr de structuri limită. De exemplu, lungimea legăturii C=O din molecula HCHO este de circa 1,21Å, pe cînd în CO_2, este de numai circa 1,13 Å, ceea ce indică că, apelînd la mecanica cuantică, vor trebui să se ia în considerare atît structura $\dot{O}\equiv C-\overline{O}$ cît și $\overline{O}-C\equiv\dot{O}$. Presupunînd că molecula de benzen este un hexagon plan perfect regulat, s-a arătat că lungimea de legătură C—C este de 1,39 Å față de lungimea legăturii

Scanned with OKEN Scanner

simple de 1,54 Å și de a legăturii duble, de 1,33 Å. Acest lucru a fost explicat cu ajutorul mecanicii cuantice, în capitolul 2, subcapitolul G.

E. PROGRESE RECENTE

În ultimii ani, spectroscopia în microunde și spectroscopia de înaltă rezoluție în infraroșu și Raman au adus date mai precise decît cele rezultate din experiențele cu difracție de electroni descrise mai înainte. Progresele recente realizate în tehnica metodei și interpretarea datelor au readus însă această metodă în actualitate.

Difuzia coerentă atomică, care este cauza principală a fondului întunecat, scade cu o viteză proporțională cu $1/s^4$. Scăderea poate fi eliminată în mare parte, dacă în față și paralel cu placa fotografică se așază un sector circular cu rotație rapidă, special confecționat. Sectorul este astfel tăiat, încît partea din fasciculul care lovește placa este proporțională cu s^3 și astfel se elimină în mare parte scăderea accentuată a intensității fondului. Prin aceasta, pe curba de difuzie experimentală se găsesc maxime reale datorite difuziei coerente moleculare, pozițiile lor putînd fi localizate foarte precis, cu ajutorul unui densimetru, pînă la valori ale lui s mult mai ridicate decît era posibil înainte.

În vederea unei ameliorări a preciziei rezultatelor experimentale, este justificată folosirea unei forme îmbunătățite a ecuației (7.4). Aceasta ține seama de vibrațiile moleculelor și, dacă intensitatea observată este împărțită cu intensitatea fondului la fiecare valoare a lui s, se elimină în mare parte erorile datorite aproximațiilor din ecuația (7.1). Cînd funcția de distribuție radială ameliorată este reprezentată grafic în funcție de r, se obțin valori mai precise pentru distanțele interatomice decît era posibil anterior și maximele false sînt reduse la mici ondulații, întrucît în însumare sînt incluși mult mai mulți termeni.

În condiții favorabile, lungimile de legătură pot fi apreciate în prezent cu aproximații de $\pm$ 0,003 Å, dar pentru

Scanned with OKEN Scanner

lungimile de legături O—H, N—H și C—H, incertitudinea este de obicei în jur de $\pm$ 0,01Å, din cauza factorului scăzut de difuzie al atomului de hidrogen. Metoda este folositoare prin aceea că dă date suficient de precise pentru molecule care în prezent sînt prea mari pentru a se folosi metode spectroscopice, iar în cazul moleculelor mai mici, rezultatele obținute din date de difracție a electronilor se pot compara cu rezultate obținute spectroscopic. De exemplu, în cazul benzenului, experiențele cu difracție de electroni duc la o valoare de 1,393 $\pm$ 0,004 Å, comparabilă cu valoarea obținută din spectrul de rotație Raman, care este de 1,397 $\pm$ 0,001 Å.

Scanned with OKEN Scanner

VIII

Momente de dipol

A. INTRODUCERE

Am văzut în capitolul 2 că o moleculă poate fi considerată ca fiind formată dintr-un număr de nuclee încărcate pozitiv, înconjurate de un „nor" de sarcină negativă, datorită contribuțiilor electronilor din diferiți orbitali. Dacă ar fi posibil să se execute un calcul mecanic-cuantic complet al moleculei, s-ar realiza o imagine amănunțită a modului în care este distribuită sarcina electronică în interiorul moleculei. Cu excepția sistemelor foarte simple, astfel de calcule sînt extrem de dificile și, în prezentul capitol, vom vedea cum măsurarea diverselor proprietăți electrice ale unei substanțe poate fi interpretată pe bază moleculară.

B. POLARIZABILITATEA ȘI MOMENTELE DE DIPOL

Dacă un atom izolat are o simetrie sferică, centrul sarcinii negative coincide cu nucleul. Dar dacă atomul este introdus într-un cîmp electric uniform, electronii sînt deplasați față de nucleu în direcția electrodului pozitiv, astfel că centrul sarcinii negative nu mai este la nucleu. Acest fenomen este denumit polarizație electronică și în toate cîmpurile normale dă naștere unui moment de dipol indus, a cărui mărime este proporțională cu intensitatea cîmpului. Constanta de proporționalitate α_E este polarizația electronică produsă de un cîmp avînd intensitatea de o unitate.

Scanned with OKEN Scanner

Într-o moleculă biatomică homonucleară, cum este H_2, centrele sarcinilor pozitivă și negativă vor coincide cu punctul de pe axa moleculară aflat la mijlocul distanței dintre cele două nuclee. Cînd molecula este așezată într-un cîmp electric, electronii sînt, și în acest caz, deplasați față de nuclee astfel că se produce o polarizație electronică, dar mărimea polarizației va depinde de orientarea moleculei în cîmp. Polarizabilitatea de-a lungul axei moleculare este mai mare decît cea perpendiculară pe axă, astfel că α_E are o valoare medie. Acest lucru este valabil și la o moleculă liniară simetrică cum este CO_2, dar, deoarece molecula conține mai multe tipuri de atomi, are loc un tip de polarizație adițională.

Dat fiind electronegativitatea mai ridicată a oxigenului, atomii de oxigen din CO_2 vor avea o sarcină negativă rezultantă mică, iar atomul de carbon, o sarcină pozitivă rezultantă mică. Ca urmare, într-un cîmp electric, atomii de oxigen vor fi atrași către electrodul pozitiv, iar atomul de carbon, către cel negativ, astfel că există tendința ca atomii să se deplaseze unul față de altul. Acest fenomen este denumit polarizația atomilor, și momentul de dipol indus, datorită acestui fenomen, este, și în acest caz, proporțional cu intensitatea cîmpului. Constanta de proporționalitate se notează cu α_A. Diversele efecte sînt prezentate schematic în fig. 34.

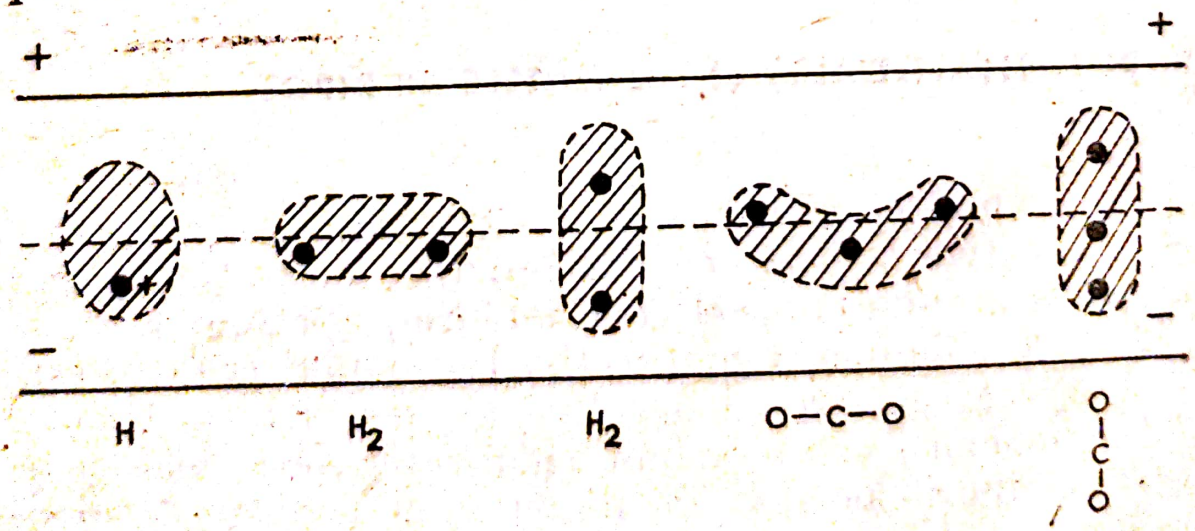


Fig. 34. Polarizația atomilor și moleculelor.

În moleculele biatomice homonucleare și în marea majoritate a moleculelor poliatomice, centrele sarcinii lor po-

Scanned with OKEN Scanner

zitivă și negativă nu coincid, chiar în absența unui cîmp electric. În capitolul 2, prin stabilirea unei funcții de undă corespunzătoare pentru molecula HCl, s-a ajuns la concluzia că, din cauza electronegativității mai ridicate a clorului, densitatea de electroni va fi mai mare lîngă atomul de clor decît lîngă atomul de hidrogen și, la explicarea legăturii de valență, s-a inclus și contribuția structurii H^+Cl^-. Deci atomul de hidrogen posedă o sarcină pozitivă netă și atomul de clor, o sarcină negativă și opusă, iar momentul de dipol permanent μ al moleculei se definește prin

$$\mu = qr \tag{8.1}$$

în care q este sarcina netă pe un atom, în u.e.s. iar r este distanța internucleară în cm. Deoarece sarcina unui electron este de $4{,}80 \times 10^{-10}$ u.e.s. și distanțele internucleare sînt de circa 10^{-8}cm, momentele de dipol sînt în jur de 10^{-18} u.e.s. cm. Este deci convenabil să se definească o nouă unitate *debye*, notată cu D, astfel că 1 debye = $= 10^{-18}$ u.e.s. cm.

Cînd o moleculă, posedînd un moment de dipol permanent, se află într-un cîmp electric, molecula tinde de la sine să se alinieze în direcția cîmpului. Agitația termică a moleculei se va opune acestei alinieri, așa că, după o perioadă de timp, molecula va putea lua un număr mare de orientări, din care se poate deduce o orientare medie. Pe lîngă momentul de dipol indus, care este produs de fenomenele de polarizație, mai există o contribuție la orientare, care, la cîmpuri de intensități normale și temperaturi obișnuite, Debye a arătat că este egală cu $F'\mu^2/3kT$, în care F' este intensitatea cîmpului care acționează asupra moleculei, exprimată în dyn. u.e.s.$^{-1}$, T este temperatura absolută și $k = 1{,}38 \times 10^{-16}$ erg·grad^{-1}mol^{-1}.

Deci, la molecula aflată în cîmpul electric, momentul de dipol total mediat este

$$\overline{m} = F'\left(\alpha_E + \alpha_A + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{8.2}$$

$$= F'\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{8.3}$$

în care α este polarizabilitatea medie a moleculei.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a stabili legătura dintre $\overline{m}$ și cantitățile care pot fi măsurate experimental, se vor expune pe scurt unele din noțiunile de bază ale electrostaticii.

Dacă două sarcini q_1 și q_2, exprimate în u.e.s., sînt separate printr-o distanță de r cm într-un mediu avînd constanta dielectrică ε, forța, în dyn, pe care fiecare din sarcini o va exercita asupra celeilalte, este

$$f = \frac{q_1 q_2}{\varepsilon r^2} \tag{8.4}$$

Forța este de respingere la sarcini de același semn și de atracție la sarcini de semne opuse.

Intensitatea unui cîmp electric notată cu F, la o distanță r cm de la un punct de sarcină q u.e.s., este forța, în dyn., exercitată asupra unei unități de sarcină pozitivă la această distanță, și anume

$$F = \frac{q}{\varepsilon r^2} \tag{8.5}$$

Cîmpul se poate reprezenta prin *linii de forță* și o linie de forță per cm^2 corespunde la o intensitate de punct de 1 dyn. u.e.s.$^{-1}$. La distanța r de un punct de sarcină q, $F = q/\varepsilon r^2$, astfel că la această distanță de sarcină, $q/\varepsilon r^2$ linii de forță trec prin fiecare cm^2. Deoarece aria superficială totală a unui strat subțire de rază r este $4\pi r^2$, numărul total de linii de forță emise de la un punct de sarcină este $4\pi r^2 \cdot (q/\varepsilon r^2) = 4\pi q/\varepsilon$.

Potențialul electric U, la distanța r cm de la un punct de sarcină de q u.e.s., este de $-q/\varepsilon r$ în u.e.s. adică $U = -Fr$. Diferența de potențial dintre două puncte r și $r + dr$ de sarcină este

$$dU = -F dr \tag{8.6}$$

dar, în multe cazuri, semnul nu interesează, deoarece numai mărimea este importantă. Diferența de potențial dintre două puncte se măsoară de obicei în volți, și anume 300 V = 1 u.e.s.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste noțiuni se pot acum aplica la un condensator cu plăci paralele (fig. 35), în care plăcile de A cm² sînt separate prin d cm. Dacă sarcina totală pe fiecare placă este q, atunci densitatea de sarcină σ este egală cu q/A

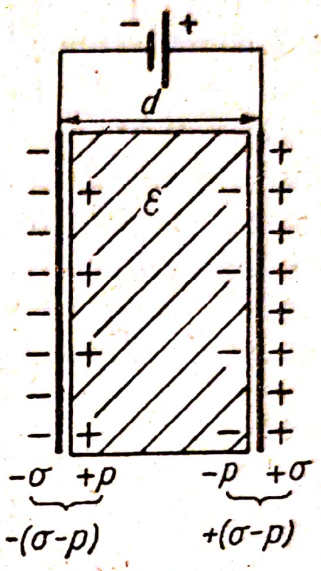


Fig. 35. Condensator cu plăci paralele.

sarcini · cm^{-2}. Numărul total al liniilor de forță emise de fiecare cm², adică intensitatea cîmpului F, este egală cu $4\pi\sigma/\varepsilon$ sau $4\pi q/A\varepsilon$. Diferența de potențial ΔU dintre plăci, neglijînd semnul, este deci egală cu $4\pi qd/A$.

Așadar, capacitatea C a condensatorului este definită prin

$$C = \frac{q}{\Delta U} = \frac{A\varepsilon}{4\pi d} \tag{8.7}$$

Deci, dacă C_0 este capacitatea condensatorului în vid ($\varepsilon = 1$) și C este capacitatea substanței dielectrice, constanta dielectrică a substanței se obține din relația

$$\frac{C}{C_0} = \varepsilon \tag{8.8}$$

Reiese din cele de mai sus că dacă se plasează o substanță dielectrică între plăci, cîmpul electric este redus cu un factor $1/\varepsilon$. Cauza este că momentele de dipol induse ale moleculelor substanței dielectrice se aliniază în așa fel, încît formează un mic cîmp electric opus. Efectul este ca și cum substanța dielectrică ar căpăta o sarcină pozitivă mică pe partea adiacentă plăcii negative

Scanned with OKEN Scanner

și o sarcină negativă mică pe partea opusă (vezi fig. 35). Să presupunem că momentul electric al unui cub de 1 cm³ poate fi considerat ca datorîndu-se unei sarcini $+p$ pe o față și $-p$ pe fața opusă. Cantitatea p este momentul de dipol per unitatea de volum sau *polarizația* substanței dielectrice. În prezența dielectricului, o parte din sarcina σ pe 1 cm² de placă este anulată de sarcina p de semn opus de pe substanța dielectrică. Numărul de linii de forță, adică intensitatea cîmpului, este deci redus de la $F_0 = 4\pi\sigma$ în vid, la $F = 4\pi(\sigma - p)$ în substanța dielectrică.

Deci $$F = F_0 - 4\pi p \tag{8.9a}$$

$$= 4\pi\sigma - 4\pi p = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} \tag{8.9b}$$

$$= \frac{4\pi p}{(\varepsilon - 1)} \tag{8.9c}$$

Rămîne deci să se facă legătura între polarizația p și momentul de dipol total mediat per moleculă, definit prin ecuația (8.3). În această ecuație, F' este cîmpul electric efectiv acționînd asupra unei molecule din substanța dielectrică. Dacă nu se ține seama de efectul moleculelor înconjurătoare, cîmpul din substanța dielectrică este ceva mai mare decît cîmpul aplicat și se poate arăta că

$$F' = F + \frac{4}{3}\pi p \tag{8.10}$$

Polarizația p, care este momentul electric pe cm³, se va obține din ecuațiile (8.9) și (8.10) prin multiplicarea momentului de dipol total pe moleculă cu numărul de molecule n dintr-un cm³:

$$p = n \times F' \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{8.11}$$

$$= n\alpha \left(\frac{4\pi p}{\varepsilon - 1} + \frac{4\pi p}{3}\right)\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

Dacă această ecuație se rearanjează pentru eliminarea lui p:

$$\frac{4}{3}\pi n\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \tag{8.12}$$

Deoarece n se obține din relația

$$n = \frac{\rho}{M} N, \tag{8.13}$$

(în care N este numărul lui Avogadro, iar ρ și M sînt densitatea în $g \cdot cm^{-3}$ și greutatea moleculară în g a substanței dielectrice), atunci forma cea mai simplă a ecuației (8.12) este

$$\frac{4}{3}\pi N\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 2} \cdot \frac{M}{\rho} = P, \tag{8.14}$$

în care P este polarizația molară. Ecuația (8.14) este cunoscută sub numele de ecuația lui Debye.

Dacă substanța dielectrică este alcătuită din molecule care nu posedă moment de dipol permanent, ecuația (8.14) se reduce la

$$\frac{4}{3}\pi N\alpha = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = P, \tag{8.15}$$

care este cunoscută sub numele de ecuația lui Clausius-Mosotti.

Aceste două ecuații constituie relațiile necesare pentru determinarea lui α și μ din cantitățile măsurabile ε, ρ și M.

D. DETERMINAREA MOMENTELOR DE DIPOL ȘI A POLARIZABILITĂȚILOR MOLECULARE

Constanta dielectrică a unui gaz sau a unor vapori se află măsurînd capacitatea unui condensator în vid, apoi în substanța respectivă. Se folosește pentru aceasta un oscilator de radiofrecvență și de obicei modificarea capacității se detectează prin modificarea frecvenței de re-

Scanned with OKEN Scanner

zonanță a unui circuit acordat în care este inclus condensatorul.

Deoarece ecuația lui Debye presupune că moleculele nu acționează între ele, momentele electrice ale lichidelor și solidelor se măsoară în soluția diluată a unui solvent inert, nepolar, cum este benzenul sau tetraclorura de carbon. Pentru determinarea polarizabilității solventului, se folosește o formă modificată a ecuației (8.12):

$$\frac{4}{3}\pi n_1\left(\alpha_1+\frac{\mu^2}{3kT}\right)+\frac{4}{3}\pi n_2\alpha_2=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \qquad (8.12a)$$

în care n_1 și n_2 sînt numărul de molecule de dizolvat și respectiv de solvent pe cm^3 de soluție iar α_1 și α_2 sînt polarizabilitățile respective.

Deși α_2 este cunoscut, valorile α_1 și μ nu se pot obține dintr-o singură determinare. Dacă moleculele nu suferă modificări structurale pe un interval convenabil de temperaturi, se poate reprezenta grafic $M(\varepsilon-1)/\rho(\varepsilon+2)$ în funcție de $1/T$. Deoarece α_1 este independent de temperatură, reprezentarea grafică este o linie dreaptă avînd panta $4\pi n_2\mu^2/9k$ și ordonata la origine egală cu $(4/3)\,\pi n_1\alpha_1$.

O a doua metodă folosește o relație între constanta dielectrică și indicele de refracție n_R, al unei substanțe. La o frecvență dată,

$$\varepsilon = n_R^2 \qquad (8.16)$$

Deoarece frecvența luminii vizibile este foarte ridicată (~ 10 cicli s^{-1}) orientările moleculelor nu se pot modifica suficient de rapid pentru a urmări alternările cîmpului, așa că nu există contribuție de orientare la polarizație. În mod similar, nu există contribuție datorită polarizației atomilor, deoarece mișcarea atomilor este prea înceată pentru a ține pasul cu cîmpul. Deci, dacă se deduce ε din n_R, substituind în ecuația (8.15) se obține valoarea lui α_E, care este polarizația electronilor. Apoi se stabilește valoarea lui ε la frecvențele de radio și se determină μ din ecuația (8.14), substituind ε_E în ecuație. Dacă α_E este mic, neglijarea lui α_A poate duce la erori, dar aceasta se poate corecta aproximativ, presupunînd că α_A este egal cu circa 10% din α_E.

Scanned with OKEN Scanner

E. REZULTATE ŞI APLICAŢII

Moleculele care posedă un centru de simetrie nu au moment de dipol, exemple tipice de asemenea molecule fiind N_2, CO_2, C_6H_6, $Ni(CO)_4$ şi unele parafine substituite. Invers, dacă o moleculă posedă moment de dipol, ea nu poate avea un centru de simetrie. La SO_2, $\mu = 1{,}6D$, astfel că molecula este probabil neliniară, deoarece o structură liniară ar necesita lungimi de legătură S—O neegale. În mod similar, la NH_3, $\mu = 1{,}5D$, ceea ce înseamnă că se exclude o structură simetrică plană asemănătoare cu cea a BF_3.

Într-o moleculă biatomică, cum este HCl ($\mu = 1{,}03D$), centrul sarcinii negative se va afla în regiunea atomului de clor, iar centrul sarcinii pozitive în regiunea atomului de hidrogen. Dacă se presupune că centrele de sarcină se află în nucleul fiecărui atom, la o distanţă între ele de 1,27 Å, momentul electric al unei legături 100% ionică ar fi $4{,}80 \times 10^{-10} \times 1{,}27 \times 10^{-8} = 6{,}11 \times 10^{-18}$ u.e.s. cm = 6,1D. S-ar putea arăta că procentul de caracter ionic al legăturii va fi $1{,}03/6{,}1 \times 100 = 17\%$, dar această interpretare a momentului electric nu ţine de loc seama de distribuţia restului electronilor din moleculă. Deşi este dificil de a lua în considerare contribuţiile acestor electroni, este foarte puţin probabil ca centrele sarcinii să coincidă cu nucleele atomice şi calculele de acest tip nu au decît o importanţă redusă.

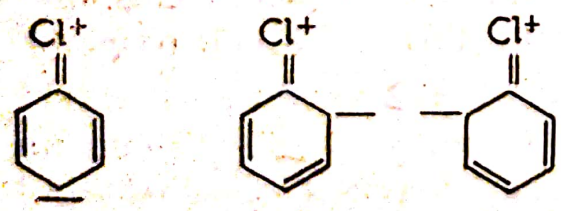
Dacă o moleculă conţine mai mult decît doi atomi, momentul de dipol măsurat este de obicei suma vectorială a două sau mai multe momente de dipol care pot fi asociate cu legăturile din moleculă. Deoarece oxigenul este mult mai electronegativ decît hidrogenul, la fiecare legătură O—H din molecula de apă se poate asocia un *moment de legătură*, în fiecare caz capătul negativ fiind la atomul de oxigen. Deoarece momentul electric observat la apă este de circa 1,8D şi unghiul H—O—H este cunoscut ca fiind de 104,5°, momentul electric se află prin adunarea vectorială a celor două momente de legătură O—H, de circa 1,5D.

Scanned with OKEN Scanner

S-au obținut numeroase rezultate interesante la compușii aromatici substituiți. Nitrobenzenul are un moment electric, de 4,2D, și, din cauza electronegativității ridicate a azotului și oxigenului, grupul $-NO_2$ este, fără îndoială, încărcat negativ în raport cu inelul benzenului. Dacă se măsoară momentul electric al nitrobenzenului *para*-substituit, o valoare mai mare ca 4,2D arată că substituentul este încărcat pozitiv în raport cu inelul benzenului, iar o valoare sub 4,2D, indică o situație contrară. Astfel toluenul are un moment electric de circa 0,4D, și nu se poate ști precis dacă grupul CH_3 este pozitiv sau negativ în raport cu inelul benzenului. Însă la *p*-nitrotoluen, $\mu = 4,4D$, ceea ce arată că grupul CH_3 este pozitiv față de inel.

Dacă pozițiile *para* sînt ocupate de grupe identice, momentul electric al moleculei este zero cînd momentul asociat cu fiecare grup se află dispus de-a lungul legăturii prin care grupul este atașat de inel. Acesta se constată a fi cazul la unele substanțe cum sînt *p*-diclorbenzenul și *p*-dinitrobenzenul; momentul electric al *p*-dihidroxibenzenului este de circa 1,6 D, din cauză că legăturile $-O-H$ se află în afara planului inelului. Se obțin rezultate similare cînd grupele de tip $-O-R$ și $-NR_2$ sînt în poziții *para*.

Diferențele de momente de legătură, deduse din compușii aromatici și alifatici, se explică cu ajutorul efectului mezomer. Astfel, la clorura de terțiarbutil, $\mu = 2,1D$, adică $\mu_{C-Cl} = 2,1D$, dar la clorbenzen, $\mu = 1,7D$, adică $\mu_{C-Cl} = 1,7D$. De fiecare dată cînd valoarea dedusă din



XXIX

compușii alifatici depășește pe cea dedusă din compușii aromatici, grupul îndreaptă reactanții electrofili către pozițiile *orto* și *para*. În teoria legăturilor de valență, efectul

Scanned with OKEN Scanner

mezomer se arată a proveni din contribuții de tipul indicat la funcția de undă totală; în termenii utilizați în teoria orbitalilor moleculari, electronii *p* ai atomului de Cl se întrepătrund, în oarecare măsură, cu electronii π ai inelului. În cazul grupului $-NO_2$, valoarea dedusă din compușii alifatici este de numai 3,7D pentru momentul asociat cu grupul, în comparație cu 4,2D din compușii aromatici. Acest grup va orienta deci spre poziția *meta*, deoarece structurile cu sarcini pozitive la atomii de carbon *orto* și *para* contribuie la funcția de undă.

Scanned with OKEN Scanner

IX

Proprietăţi magnetice

A. INTRODUCERE

Există o analogie pronunţată între teoria proprietăţilor magnetice ale substanţelor şi teoria proprietăţilor electrice prezentată în capitolul precedent. Efectele diferitelor substanţe asupra intensităţii unui cîmp magnetic în care sînt plasate se explică, aşa cum se arată mai jos, prin momentele magnetice induse şi permanente. Momentul magnetic prezintă interes, în primul rînd, prin faptul că mărimea lui poate fi pusă în legătură cu un număr de electroni necuplaţi, deci cu tipul de legături prezente într-o moleculă.

B. TEORIA SUSCEPTIBILITĂŢII MAGNETICE

Intensitatea în gauss a unui cîmp magnetic dintr-o substanţă este denumită *inducţie magnetică*, notată cu B, şi este egală cu μH în care μ este *permeabilitatea* substanţei, iar H este intensitatea cîmpului în vid. În mod convenţional, în vid, $\mu = 1$, dar la diverse substanţe, μ poate fi mai mic decît unitatea (substanţe diamagnetice) sau mai mare decît unitatea (substanţe paramagnetice). La unele metale, care nu vor fi discutate în prezenta lucrare, μ este foarte mare (substanţe feromagnetice).

Măsura în care o substanţă este magnetizată se determină prin momentul magnetic pe unitatea de volum, no-

Scanned with OKEN Scanner

tat cu I, denumit de obicei *intensitate de magnetizare*, care este legat de B și H prin expresia :

$$B = H + 4\pi I \tag{9.1}$$

Împărțind cu H

$$\frac{B}{H} = 1 + \frac{4\pi I}{H}, \quad \text{dar} \quad \mu = 1 + 4\pi K \tag{9.2}$$

în care K este *susceptibilitatea de volum* și reprezintă intensitatea de magnetizare pe unitatea de intensitate a cîmpului. În aplicațiile din chimie, o mărime mai folositoare este *susceptibilitatea magnetică pe mol*, notată cu χ_M care se obține multiplicînd susceptibilitatea de volum prin volumul molar :

$$\chi_M = K \times \frac{M}{\rho} = \frac{IM}{H\rho} \tag{9.3}$$

în care M este greutatea moleculară, iar ρ este densitatea în $g \cdot cm^{-3}$. La substanțele diamagnetice și paramagnetice, χ_M este independentă de intensitatea cîmpului.

Folosind argumente similare celor utilizate în paragraful B al capitolului 8, se poate arăta că la substanțe diamagnetice :

$$\chi_M = N\alpha_M \tag{9.4}$$

iar la substanțe paramagnetice :

$$\chi_M = N\left(\alpha + \frac{\mu^2 M}{3kT}\right) \tag{9.5}$$

în care N este numărul lui Avogadro, α_M este polarizabilitatea magnetică, μ_M este momentul magnetic permanent (a nu se confunda cu permeabilitatea μ), k este constanta lui Boltzmann, iar T este temperatura absolută.

Se poate obține o înțelegere calitativă a polarizabilității magnetice, considerînd mișcarea electronilor pe orbite ca un curent electric slab, circulînd pe orbită. Dacă într-un cîmp magnetic se plasează o bobină prin care trece un curent, direcția curentului indus este astfel, încît produce un cîmp magnetic slab, opus cîmpului aplicat. În mod si-

Scanned with OKEN Scanner

milar, mișcarea electronilor pe orbite se modifică în așa fel, încît generează un cîmp opus cîmpului aplicat. În consecință, α_M este o cantitate negativă mică, iar la substanțele diamagnetice, are o valoare în jur de -10^{-5} unități C.G.S.

Dacă substanța este paramagnetică, al doilea termen din ecuația (9.5) este pozitiv și cu mult mai mare decît α_M așa că χ_M este pozitiv și are valoarea în jur de 10^{-3} unități C.G.S. Pentru a calcula μ_M din χ_M trebuie să se estimeze contribuția diamagnetică $N\alpha_M$ la toți atomii din moleculă. Aceasta se face adunînd pentru fiecare atom termenii denumiți constantele lui Pascal, care se obțin din tabele. Pentru a realiza o bună corespondență, trebuie să se mai includă termeni suplimentari pentru legăturile multiple, contribuția atomică putînd varia în funcție de vecinătatea atomului. De obicei, contribuția diamagnetică este destul de mică, dar poate deveni apreciabilă dacă substanța conține mai mulți atomi de halogeni. Dacă se înlocuiește $(\chi_M - N\alpha_M)$ cu χ'_M atunci ecuația (9.5) devine

$$\mu_M = \sqrt{(3kT\chi'_M/N)} \qquad (9.6)$$

De obicei, momentele magnetice sînt exprimate în magnetoni Bohr notați cu β, care reprezintă momentul magnetic al unui electron care se rotește în jurul axei sale și este egal cu $9{,}27 \times 10^{-21}$ erg gauss^{-1}. Substituind pe k și N în ecuația (9.6), momentul magnetic, exprimat în magnetoni Bohr, se obține din relația

$$\mu_M = 2{,}84\sqrt{(\chi'_M \times T)} \qquad (9.7)$$

Paramagnetismul se produce din cauza prezenței în substanță a electronilor necuplați. Electronii posedă atît un moment de spin, cît și unul orbital și acestea se pot combina în numeroase feluri pentru a produce un moment unghiular rezultant. În multe cazuri, într-o primă aproximație, momentul unghiular orbital poate însă fi neglijat, și momentul magnetic, exprimat în magnetoni Bohr, poate deci să fie obținut din relația

$$\mu_M = \sqrt{[n(n+2)]} \qquad (9.8)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care n este numărul de electroni necuplaţi din atom, ion sau moleculă. Ecuaţia (9.8) este denumită formula „de spin", deoarece contribuţia orbitalilor a fost presupusă ca fiind zero. În tabelul 2 sînt arătate relaţiile numerice dintre n, μ_M şi χ'_M la 25°C.

Tabelul 2

Numărul electronilor necuplaţi, n	μ_M (magnetoni Bohr)	χ'_M în unităţi C.G.S.
1	1,73	1260×10^{-6}
2	2,83	3360×10^{-6}
3	3,87	6290×10^{-6}
4	4,90	$10\,100 \times 10^{-6}$
5	5,92	$14\,700 \times 10^{-6}$

În multe cazuri, determinările experimentale sînt destul de apropiate acestor valori, dar pot interveni abateri în cazurile în care nu se poate neglija contribuţia orbitală.

C. DETERMINAREA SUSCEPTIBILITĂŢII MAGNETICE

Metoda cea mai uzuală pentru determinarea susceptibilităţii magnetice este cea care utilizează balanţa Gouy. Proba este introdusă într-un tub de sticlă, suspendat de braţul unei balanţe şi aşezat într-o astfel de poziţie, încît parţial să se afle în cîmpul unui electromagnet puternic (fig. 36).

Cînd se aplică un cîmp exterior, probele diamagnetice au tendinţa de a se mişca în afara cîmpului, iar probele paramagnetice se mişcă spre interiorul cîmpului. Forţa exercitată asupra probei se află îndepărtînd sau adăugînd greutăţi în talerul balanţei pînă la restabilirea echilibrului.

Să presupunem că H_1 este intensitatea cîmpului la capătul de jos al probei şi H_2, intensitatea cîmpului la capă-

Scanned with OKEN Scanner

tul de sus, care, comparativ, trebuie să fie neglijabilă. Dacă susceptibilitățile de volum ale probei și aerului sînt respectiv K_1 și K_2, iar A cm² este aria secțiunii trans-

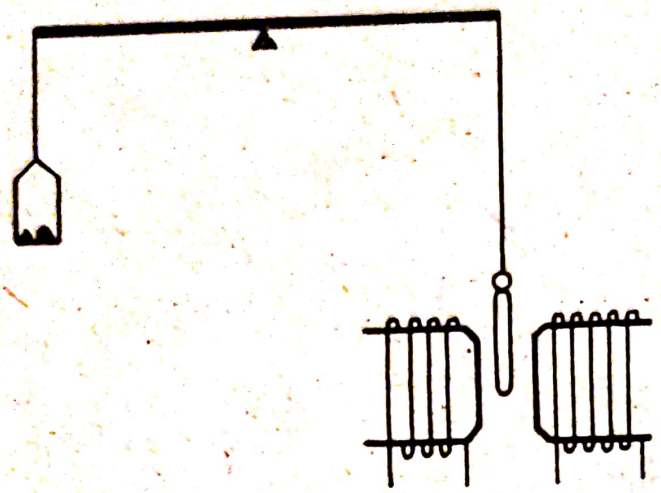


Fig. 36. Schema balanței Gouy.

versale a probei, forța F, în dyn., acționînd asupra probei aflată în cîmp, se află din relația

$$F = \frac{1}{2}(K_1 - K_2)(H_1^2 - H_2^2)A \qquad (9.9)$$

Valoarea lui K_2 este de $0{,}03 \times 10^{-6}$ unități CGS. Dacă w este greutatea în g care trebuie adăugată în talerul balanței pentru a restabili echilibrul, atunci $F = wg$, iar dacă H_2 este neglijat

$$K_1 = K_2 + \frac{2wg}{AH_1^2} \qquad (9.10)$$

Din această expresie, χ_M, χ'_M și μ_M se obțin folosind ecuațiile (9.3), (9.5) și (9.7).

De obicei, întrucît A și H_1 nu trebuie determinați direct, aparatul se calibrează folosind o substanță de susceptibilitate cunoscută, de exemplu, sulfat de amoniu feros sau clorură de nichel. În mod curent, intensitatea cîmpului este în jur de 3 000—10 000 gauss.

D. REZULTATE ȘI INTERPRETAREA LOR

Se constată că majoritatea substanțelor sînt diamagnetice, deoarece moleculele lor nu conțin electroni neculați. La oxidul de azot, care are 15 electroni, μ_M cores-

punde la un singur electron necuplat. În cazul oxigenului, cu 16 electroni, $\mu_M = 2{,}8$ M.B. (magnetoni Bohr), corespunzînd la doi electroni necuplați. Aceasta este în concordanță cu teoria orbitalilor moleculari care atribuie un singur electron la fiecare din orbitalii de antilegătură π (vezi capitolul 2). În mod similar se explică paramagnetismul vaporilor de sulf.

Determinările de susceptibilități magnetice au mai fost folosite pentru detectarea radicalilor liberi în soluții. De exemplu, hexafeniletanul se disociază parțial pentru a da radicali trifenilmetil, fiecare cu cîte un electron necuplat, procentul de disociere putînd fi stabilit prin măsurări de susceptibilitate.

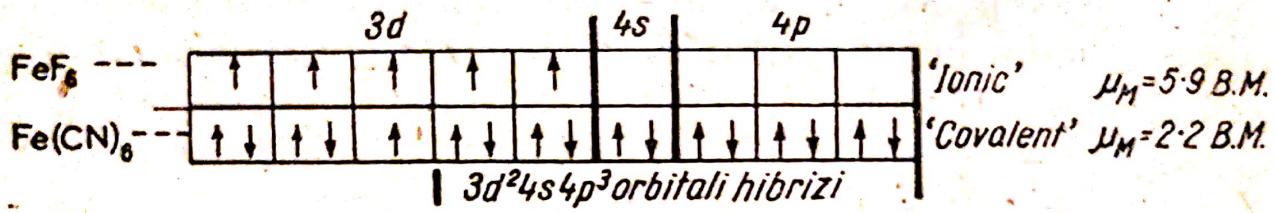
Cu mult mai importantă a fost folosirea măsurărilor magnetice în studiul compușilor metalelor tranziționale. Aceste metale sînt caracterizate prin substraturile lor *d* incomplete, care pot conține pînă la cinci electroni necuplați. Deoarece numărul electronilor necuplați depinde atît de starea de valență a metalului, cît și de modul în care metalul este legat de liganzi, determinările de susceptibilități magnetice constituie o sursă interesantă de date.

De exemplu, ionul liber Fe^{+++} are cinci electroni $3d$ și, în conformitate cu regula lui Hund, starea de cea mai joasă energie este aceea în care în fiecare orbital $3d$ se află cîte un electron, avînd toți spinii paraleli. Aceasta se confirmă prin momentul magnetic de 5,9 M.B. În mod similar, în ionul Fe^{++}, electronul suplimentar formează o pereche cu unul dintre electronii dintr-un orbital $3d$, rezultînd patru electroni necuplați, avînd $\mu_M = 4{,}9$ M.B.

Au fost date mai multe explicații în privința momentelor magnetice ale compușilor metalelor tranziționale, primele fiind cele ale lui Pauling. El arată că dacă legătura ligand — metal este esențial ionică, numărul electronilor necuplați din ion sau din moleculă este același ca în atomul liber, cu alte cuvinte, FeF_6^{---} ar avea cinci electroni necuplați în orbitalii $3d$, deoarece $\mu_M = 5{,}9$ M.B. Pe de altă parte, dacă într-un complex octaedric legătura metal — ligand este în cea mai mare parte covalentă, s-ar putea utiliza orbitali hibrizi $3d^2\,4s4p^3$ ocupați de șase

Scanned with OKEN Scanner

perechi de electroni neparticipante din liganzi. Pentru aceste motive, într-un complex cum este $Fe(CN)_6^{---}$ cei cinci electroni $3d$ se presupun a fi în cei trei orbitali $3d$ nefolosiţi la formarea orbitalilor hibrizi, avînd ca rezultat un electron necuplat, ceea ce corespunde cu un moment magnetic ceva mai mare ca 2 magnetoni Bohr. Deci, configuraţia în cei doi ioni ar fi cea din fig. XXX.



XXX

În consecinţă, după această schemă, dacă la un complex octaedric sferic, $\mu_M = 5{,}9$ M.B., legăturile ar fi ionice, dar această valoare s-a constatat şi la substanţe cum este triacetilacetonatul feric, care este fără îndoială covalent. De aceea, s-a sugerat că în aceşti complecşi sînt utilizaţi orbitali hibrizi octaedrici $4s4p^34d^2$, astfel că toţi cei cinci electroni rămîn necuplaţi în orbitalii $3d$. Orbitalii hibrizi $4s4p^34d^2$ se vor întrepătrunde cu orbitalii ligandului la o distanţă mai mare de metal decît se întrepătrund orbitalii $3d^24s4p^3$, astfel că densitatea de electroni va fi mai mare lîngă ligand. Deci legăturile pot fi considerate ca fiind covalente, dar cu un apreciabil caracter ionic. Deci nu se mai poate face distincţie între legătura covalentă şi ionică dar, pentru cele două cazuri, s-au propus termenii de „complex cu orbitali interiori" ($3d^2 4s4p^3$) şi „complex cu orbitali exteriori" ($4s4p^34d^2$).

Dacă este imposibil să existe suficienţi orbitali $3d$ disponibili pentru formarea orbitalilor hibrizi prin cuplarea electronilor în restul de orbitali $3d$, Pauling a arătat că electronii „în exces" trebuie aşezaţi în orbitali de energie mai mare decît cei folosiţi la formarea orbitalilor hibrizi. Astfel, în complecşii plan pătratici ai ionului Cu^{+++}, dacă se folosesc orbitali $3d4s4p^2$, electronul impar este aşezat în orbitalul $4p$ nefolosit la formarea orbitalilor hibrizi. Dar acest electron ar trebui să fie pierdut uşor pentru

a se obține complecși de Cu^{+++}, fenomen care însă nu se observă. Dacă se folosesc arbitali $4s4p^24d$, electronul impar ar putea fi într-un orbital $3d$. Pe lîngă lipsurile de acest fel, teoria lui Pauling nu explică nici proprietățile optice și mecanismele de reacție ale complecșilor metalelor tranziționale.

O altă cale pentru a rezolva problema este cea denumită *teoria cîmpului cristalin* enunțată de Van Vleck. Aceasta neglijează în întregime orice formă de legătură covalentă și presupune numai existența unei interacțiuni electrostatice între atomul de metal și liganzi.

Cei cinci orbitali $3d$, arătați în fig. 37, sînt degenerați în absența liganzilor. Să presupunem că cei șase liganți sînt aduși în poziții octaedrice, față de ionul de metal, adică sînt situați pe axele x, y, și z. Deoarece liganzii sînt de obicei încărcați negativ sau au capătul negativ al unui dipol orientat către metal, ei tind să respingă electronii din orbitalii $3d$ ai atomului de metal. Dintre orbitalii $3d$, orbitalii $3d_{x^2-y^2}$ și $3d_{z^2}$ sînt orientați către

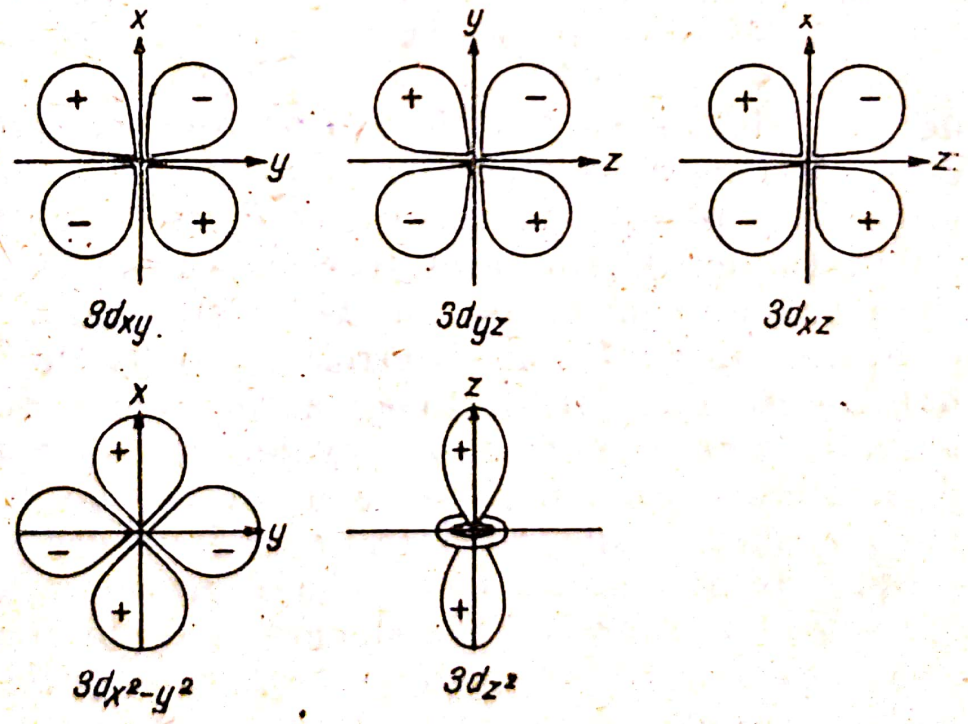


Fig. 37. Cei cinci orbitali $3d$.

liganzi, în timp ce orbitalii $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ și $3d_{xz}$ se află între liganzi. În consecință, electronii din prima pereche de

Scanned with OKEN Scanner

orbitali vor fi respinşi în mai mare măsură decît electronii din restul de trei orbitali $3d$, astfel că, în prezenţa liganzilor, cei cinci orbitali nu vor mai fi degeneraţi. Calcule amănunţite arată că orbitalii $3d_{x^2-y^2}$ şi $3d_{z^2}$ sînt degeneraţi şi posedă o energie mai ridicată decît restul

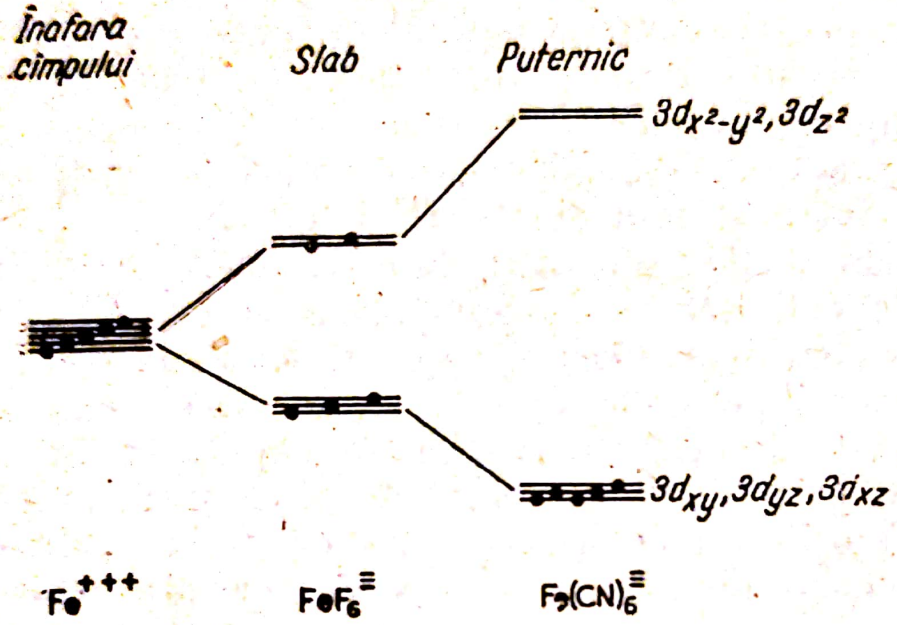


Fig. 38. Distribuţia electronilor necuplaţi în cîmpuri de cristal slab şi puternic.

de trei orbitali, care formează de asemenea un grup degenerat. Diferenţa energiilor dintre cele două tipuri de orbitali se măreşte pe măsură ce creşte intensitatea cîmpului. În fig. 38 sînt arătate două cazuri extreme.

Să presupunem că un ion Fe^{+++} cu cinci electroni $3d$ este situat într-un cîmp electrostatic slab. De fapt, există o întrecere între tendinţa de a menţine redusă energia ionului în conformitate cu regula lui Hund şi tendinţa de a plasa electronii în cei trei orbitali de energie inferioară. Dacă decalajul dintre cele două grupe de nivele este foarte mic (cîmp slab), electronii rămîn neconjugaţi şi regula lui Hund este satisfăcută; dar într-un cîmp puternic, decalajul dintre nivele este mare; electronii se aranjează în grupe de cîte doi şi se află în grupul inferior al orbitalilor $3d$. Intensitatea cîmpului creşte o dată cu mărirea polarizabilităţii ligandului. Polarizabilitatea redusă a ionilor F^- produce un cîmp slab la ionul Fe^{+++}, astfel că toţi cei cinci electroni $3d$ sînt necuplaţi, în timp ce pola-

Scanned with OKEN Scanner

rizabilitatea ridicată a ionilor CN^- produce un cîmp puternic, încît toți cei cinci electroni se află în grupul inferior de orbitali. Așadar, teoria explică satisfăcător momentele magnetice observate ale celor doi ioni.

Deosebirea dintre cîmpurile slabe și cele puternice este importantă numai cînd sînt patru, cinci, șase sau șapte electroni $3d$. La trei sau mai puțini electroni, aceștia vor fi totdeauna necuplați și situați în grupul inferior de orbitali, iar la opt electroni sau mai mult, grupul inferior de orbitali va fi în întregime ocupat.

La fel, teoria se poate aplica la alți complecși, cînd nivelele de energie ale orbitalilor $3d$ din metal sînt modificate într-un mod ce depinde de numărul de coordinație. De exemplu, într-un compus tetraedric, orbitalii $d_{x^2-y^2}$ și d_{z^2} formează o pereche cu energie *inferioară* degenerată, iar restul de trei orbitali formează un grup energetic mai ridicat, degenerat. Proprietățile magnetice se explică la fel cum s-a descris mai sus.

Deși teoria cîmpului cristalin aduce o explicare satisfăcătoare a proprietăților magnetice ale compușilor de coordinație, putînd fi deci folosită pentru a explica proprietățile optice ale acestora, ea este nesatisfăcătoare prin aceea că neglijează complet legătura covalentă și nu explică de loc cum se mențin împreună compușii de coordinație.

O altă cale pentru rezolvarea legăturii în compușii de coordinație ai metalelor tranziționale este examinarea pe baza metodei orbitalilor moleculari. Descrierea se face prin legăturile σ și π delocalizate și, deși amănuntele nu pot fi examinate în prezenta lucrare, trebuie menționat rezultatul important că prin folosirea unui raționament destul de diferit, decalajul dintre energiile orbitalilor $3d$ este foarte asemănător cu cel dat de teoria cîmpului cristalin.

Într-un complex octaedric, orbitalii $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ și $3d_{xz}$ sînt, în special, orbitali care nu formează legături și sînt degenerați. Restul de orbitali $3d$ formează orbitali de legătură și de antilegătură cu orbitalii liganzilor, și cei doi orbitali de antilegătură se identifică cu perechea superioară degenerată de orbitali. Distanța dintre cele două

Scanned with OKEN Scanner

grupe de orbitali este mai mare la liganzii acceptori, de exemplu, ionul CN^- în $Fe(CN)_6^{---}$, decît la liganzii donori, de exemplu, ionii F^- în FeF_6^{---}. Momentele magnetice respective ale acestor ioni sînt deci explicate așa cum s-a descris anterior prin teoria cîmpului cristalin.

Toate aceste teorii reprezintă numai aproximativ situația reală, nici o teorie neputînd explica toate proprietățile observate ale compușilor de coordinație ale metalelor tranziționale. Recent, o nouă metodă, denumită *teoria cîmpurilor liganzilor*, a dat rezultate foarte satisfăcătoare, ea bazîndu-se pe teoriile cîmpului cristalin și a orbitalilor moleculari. Concluziile celor două teorii mai sus expuse se completează în mare măsură și teoria cîmpului liganzilor încearcă să țină seama de concluziile amîndorura.

X

Rotați

A. INTRO

Vibra
sînt toa
număr i
pagare.
sau prin
este *pla*
ale vibr
această
anumito
asemene

Lumin
parte di
zate cir
altul ori
și lungim
trec cu
zare nu
este înti
recția co
indicele
decît la
tit la dre
la dreap

Dacă
un centr
obicei su
fiecare p
posedă m

Scanned with OKEN Scanner

X

Rotație optica

A. INTRODUCERE

Vibrațiile electromagnetice ale luminii monocromatice sînt toate de aceeași lungime de undă și au loc într-un număr infinit de plane perpendiculare pe direcția de propagare. Dacă se trece această lumină printr-un polaroid sau printr-o prismă Nicol, se constată că lumina transmisă este *plan polarizată*, adică trec numai acele componente ale vibrațiilor care se află într-un anumit plan. Dacă această lumină plan polarizată se trece prin soluțiile anumitor substanțe, planul de polarizare este rotit și asemenea substanțe sînt denumite *optic active*.

Lumina plan polarizată poate fi considerată ca făcînd parte din două fascicule componente ale luminii polarizate circular, unul orientat spre dreapta sau *dextro* și altul orientat spre stînga sau *levo*, avînd amplitudinea și lungimea de undă identice. Dacă cele două componente trec cu aceeași viteză printr-un mediu, planul de polarizare nu se modifică, dar dacă una dintre componente este întîrziată față de cealaltă, planul se rotește în direcția componentei mai puternice. Cu alte cuvinte, dacă indicele de refracție este mai mare la componenta stîngă, decît la componenta dreaptă, planul de polarizație este rotit la dreapta. Substanțele care produc rotația la stînga sau la dreapta sînt denumite respectiv levogire și dextrogire.

Dacă molecula unei substanțe nu posedă un plan sau un centru de simetrie, ea este denumită *asimetrică* și de obicei substanța poate fi descompusă în izomeri optici, fiecare producînd o soluție optic activă. Dacă moleculele posedă un plan de simetrie, dar nu posedă un centru de

Scanned with OKEN Scanner

simetrie, fiecare moleculă în parte este optic activă, dar rotația rezultantă, produsă de toate moleculele din soluție, este în medie egală cu zero. Dacă o moleculă posedă atît un plan, cît și un centru de simetrie, fiecare moleculă este optic inactivă.

Izomerii optici, care sînt fiecare imaginea în oglindă a celuilalt, sînt denumiți enantiomeri; ei rotesc planul luminii polarizate cu un număr egal de grade, dar în direcții opuse, altminteri fiind similari ca proprietăți fizice și chimice. *Diastereoizomerii* nu sînt fiecare imaginea în oglindă a celuilalt; ei rotesc planul luminii polarizate cu un număr diferit de grade și, de cele mai multe ori, posedă proprietăți fizice și chimice foarte diferite. Unele substanțe conțin izomeri optici avînd un plan de simetrie; acestea sînt denumite *mezo*-izomeri și sînt optic inactivi. Amestecarea izomerilor optic activi, care dau naștere unei soluții inactive (de exemplu, amestecuri echimolare de enantiomeri), poartă denumirea de formă *racemică* și amestecul poate fi descompus, în majoritatea cazurilor, în izomerii componenți respectivi.

La o anumită substanță, unghiul la care planul de lumină polarizată este rotit depinde de următorii factori: *a*) distanța parcursă de lumină prin substanță; *b*) lungimea de undă a luminii; *c*) temperatura; *d*) natura solventului; *e*) concentrația substanței; *f*) prezența de urme ale altor substanțe optic active.

De obicei, determinările se fac la 20°C, folosind linia *D* a sodiului la 5890 Å. În aceste condiții, *rotația specifică* $[\alpha]_D^{20}$ a unei substanțe se obține din relația

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \times c}, \qquad (10.1)$$

în care α este unghiul la care planul este rotit cînd lumina trece printr-un strat de l decimetri de soluție, conținînd c g/ml. O proprietate în general mai interesantă este *rotația moleculară* $[\varphi]_D^{20}$ definită prin

$$[\varphi]_D^{20} = \frac{M}{100} \times [\alpha]_D^{20} \qquad (10.2)$$

în care M este greutatea moleculară a substanței.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă o substanță nu absoarbe radiația vizibilă sau ultravioletă, $[\varphi]_D^{20}$ se mărește, pe măsură ce se micșorează lungimea de undă. Dacă substanța posedă o bandă de absorbție slabă, de exemplu, banda datorită grupului carbonil la 2800 Å, în reprezentarea grafică a lui $[\varphi]_D^{20}$ în funcție de lungimea de undă, se observă maxime și minime. Ambele cazuri sînt prezentate în fig. 39.

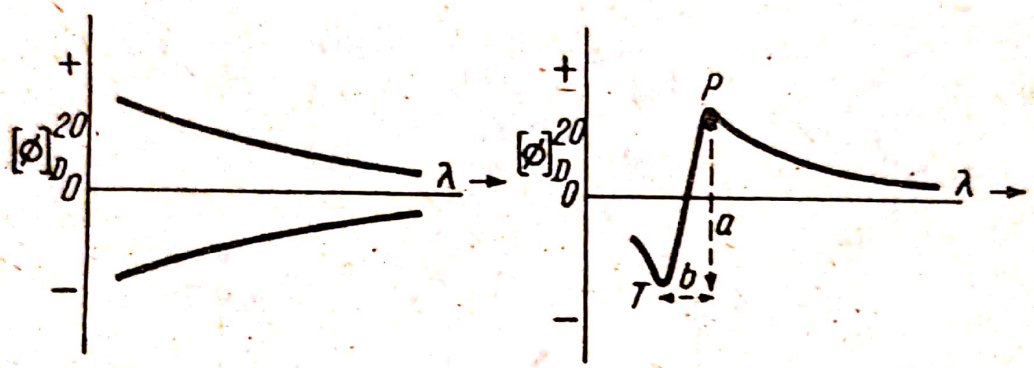


Fig. 39. Curbe de dispersie optică rotatorie

Curbele respective sînt cunoscute sub denumirea de curbe de *dispersie rotatorie optică* și apariția maximelor și minimelor pe asemenea curbe este denumită efect Cotton. Curbele pot fi pozitive sau negative, după cum vîrful P sau depresiunea T este caracteristică lungimii de undă mai mari. Curbele se caracterizează prin lungimile de undă la care apar P și T, precum și prin amplitudinea a și lățimea b.

B. ACTIVITATEA OPTICĂ PRODUSĂ DE UN ATOM DE CARBON ASIMETRIC

Pentru a distinge diferiții izomeri optici între ei, denumirile compușilor poartă ca prefix simbolurile (+) sau (—) și *D*— sau *L*—. Semnele (+) și (—) arată *sensul rotației*, de exemplu, acidul (+)-lactic este dextrogir, (—)-gliceralaldehida este levogiră; semnele se referă deci la observația experimentală, dar nu indică configurația stereochimică reală a moleculelor.

Scanned with OKEN Scanner

Glicerinaldehida este o substanță de referință arbitrar aleasă, și enantiomerul dextrogir este notat cu *D*-(+)-glicerinaldehidă, în care semnul (+) arată că substanța este dextrogiră, iar prefixul *D* se referă la configurația stereochimică indicată în fig. 40,a. Studii de difracție cu radia-

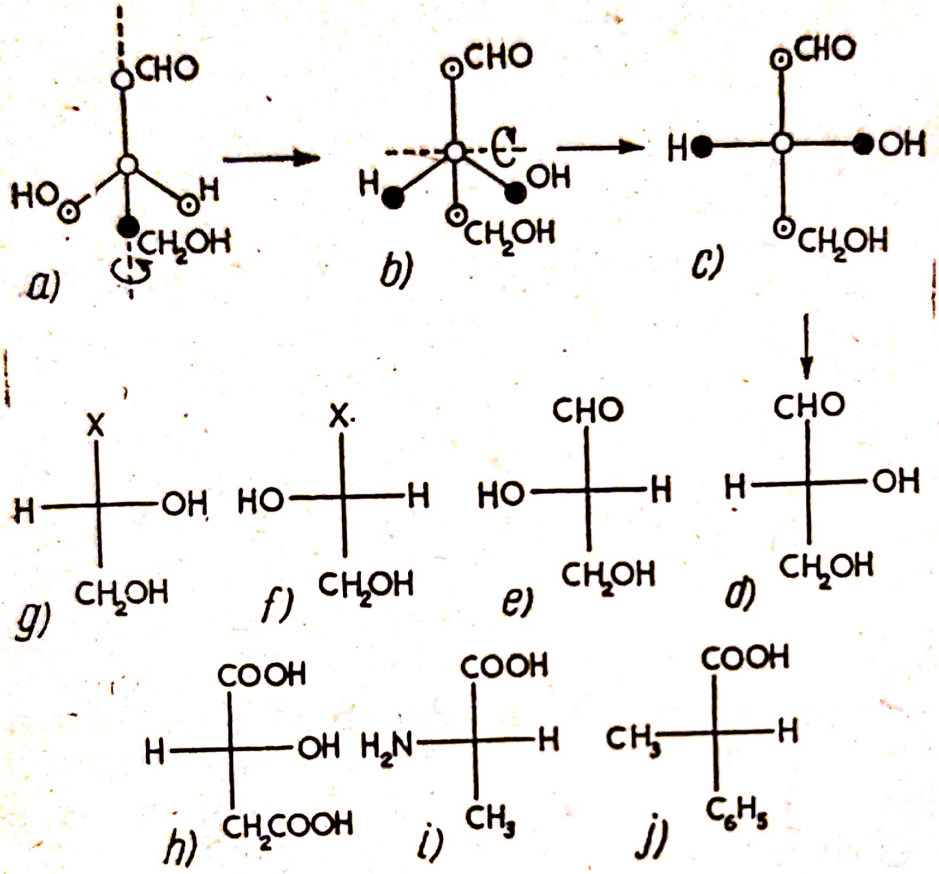


Fig. 40 *a*.... *d* — *D*-(+)-glicerinaldehidă; *e* — *L*-(—)-glicerinaldehidă; *f* — și *g* — respectiv seriile -L și D-; *h* — acid D-(+)-malic; *i* — L L-(+)-alanină; *j*—acid D-(—)-atrolactic.
○ — în planul hîrtiei; ● — sub planul hîrtiei;
⊙ — deasupra planului hîrtiei.

ției X au arătat că, într-adevăr, aceasta este configurația reală corectă. Modelul tetraedric este rotit pînă cînd grupele —CHO și —CH_2OH sînt ambele sub planul hîrtiei, iar atomul H și grupul OH sînt ambele deasupra planului hîrtiei. Molecula este apoi proiectată pe planul hîrtiei în forma unei cruci, stabilindu-se convențional că liniile *verticale* și *orizontale* reprezintă legături la grupele respectiv *dedesubtul* și *deasupra* planului hîrtiei. Această reprezentare se numește formula de proiecție Fischer. În

L-(—)-glicerinaldehidă, poziţiile atomului de hidrogen şi grupului hidroxil sînt inverse.

Orice compus, provenind din, sau putînd fi convertit în una sau alta dintre formele de glicerinaldehidă, cu ajutorul reacţiilor cunoscute ca avînd loc fără inversiunea configuraţiei, poate fi notat cu *D*- sau *L*-, cu condiţia de a se respecta anumite convenţii. În formula de proiecţii, catena principală de carbon trebuie să fie verticală, avînd atomul de carbon cel mai puternic oxidat la partea de deasupra. Exemple de asemenea convenţii sînt prezentate în fig. 40.

Deci compuşii conţinînd un singur atom asimetric pot exista în trei forme: doi enantiomeri (+) şi (—) şi un amestec racemic (±).

C. COMPUŞI CONŢINÎND MAI MULŢI ATOMI DE CARBON ASIMETRICI

Multe produse naturale optic active şi alte substanţe de importanţă biologică conţin doi sau mai mulţi atomi de carbon asimetrici. În general, există 2^n izomeri optici care provin de la cele două configuraţii posibile la fiecare din cei n atomi de carbon asimetrici deosebiţi. În fig. 41 sînt arătate diferite reprezentări ale celor patru aldotetroze.

Rotaţia modelului propriu pentru proiecţie aduce în imediată apropiere grupele legate de cei doi atomi de carbon asimetrici, pe cînd în poziţia de echilibru, grupele mai voluminoase, —CHO şi —CH_2OH, vor fi cît mai depărtate posibil. Aceasta se realizează la fiecare model, rotind grupele de la un atom de carbon asimetric, cu 180° faţă de grupele celuilalt atom. În formula de tip „*saw horse*“ [1], grupele sînt arătate în poziţiile respective de echilibru iar legătura dintre atomii de carbon asimetrici este trasată cu atomul „frontal“ la stînga şi în partea de jos. În proiecţia Newmann, molecula este văzută „de la

[1] În formă de „capră de tăiat lemne“.

Scanned with OKEN Scanner

un capăt“ în poziția sa de echilibru. Legăturile atomului de carbon asimetric frontal sînt trasate întîlnindu-se în centrul cercului, pe cînd cele de la atomul asimetric din spate sînt trasate numai pînă la circomferința cercului.

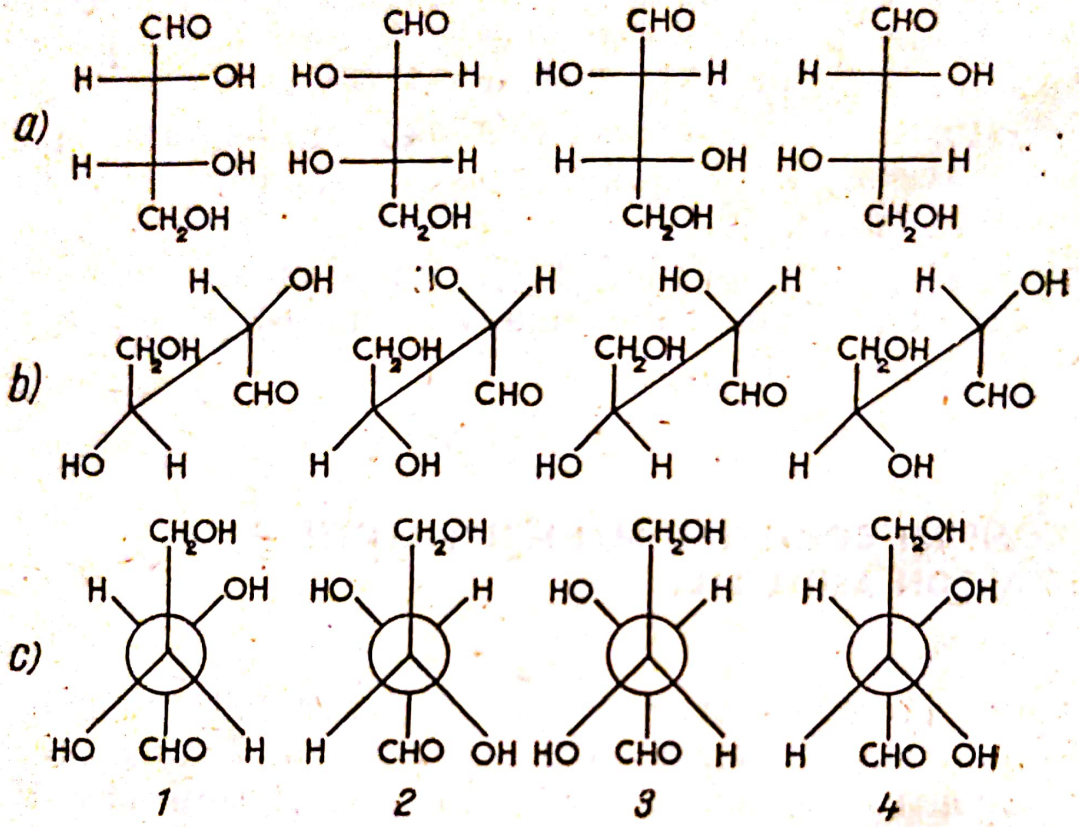


Fig. 41. 1 — (—)-eritroză; 2 — (+)-eritroză; 3 — (—)-treoză; 4 — (+)-treoză; *a* — formula de proiecție Fischer; *b* — formula în formă de „capră de tăiat lemne“; *c* — formula de proiecție Newman.

În cazul zaharurilor, diferitele perechi de enantiomeri sînt cunoscute sub diferite denumiri, astfel ca să se stabilească configurația fiecărui atom de carbon asimetric în raport cu ceilalți. Se folosesc deci prefixele *D*- și *L*- pentru a desemna configurația atomului asimetric la care se leagă grupul $-CH_2OH$. La fel, un aminoacid poartă prefixul *D*- sau *L*- după configurația atomului asimetric la care este legat grupul $-NH_2$. De exemplu, *L*-(—)-treonina are configurația arătată în fig. 42. În alte cazuri, formula se scrie ținînd seama de convențiile arătate anterior, grupele aflate la stînga catenei de carbon sînt notate cu *L*-, iar cele aflate la dreapta, sînt notate cu

D-. Formula de proiecție pentru acidul 2, *D*-, 3, *L*-dihidroxi—3, *D*-metilpentanoic este arătată în fig. 42,b.

Din nefericire, sistemul nu se poate aplica la o moleculă ca cea de acid tartric care conține doi atomi de carbon

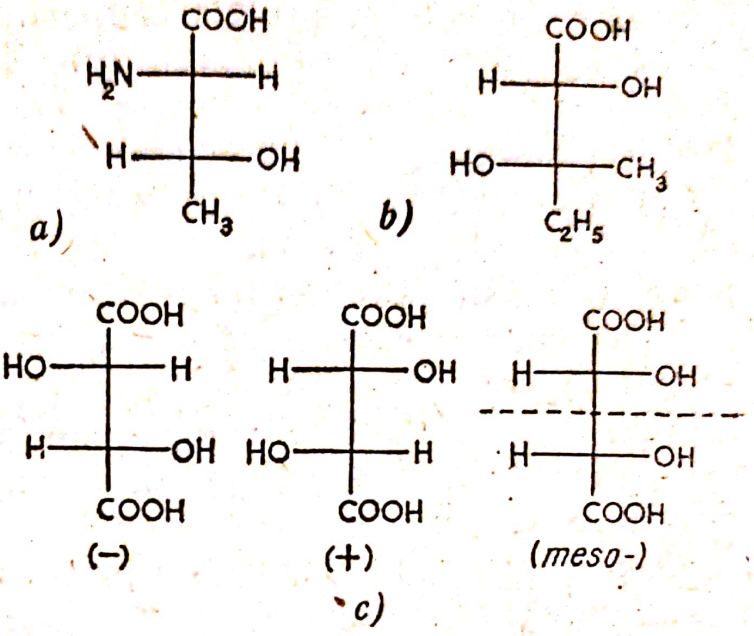


Fig. 42. *a*—L-(—)-treonină; *b* — acid 2, D-, 3, L-dihidroxi-3, D-metilpentanoic; *c*—diverse configurații ale acidului tartric.

asimetrici identici. Cele trei configurații posibile sînt arătate în fig. 42. Pentru acidul (+)-tartric, prefixul va fi *L*- sau *D*-, după cum este ales ca referință atomul de carbon inferior sau superior. În practică, configurația se specifică mai bine printr-o formulă decît prin denumire.

D. ALȚI COMPUȘI OPTIC ACTIVI

Multe substanțe, ale căror molecule nu conțin atomi asimetrici, sînt totuși optic active datorită asimetriei generale a moleculelor respective. Cîteva exemple de astfel de substanțe sînt prezentate în paragrafele următoare.

Una din cele mai cunoscute grupe de substanțe din această categorie sînt difenilii *orto*-substituiți. Se știe că în cristalul respectiv, cele două inele de difenil sînt în același plan, dar în soluție și în fază gazoasă, momentele de dipol și spectrele de absorbție arată că inelele nu mai sînt în același plan, ci s-au răsucit unul față de altul. Aceasta se atribuie repulsiei sferice dintre atomii de hidrogen din poziția *orto*. Este însă imposibil a se separa izomerii

Scanned with OKEN Scanner

optici ai difenilului însuși, deoarece atomii de hidrogen sînt prea mici pentru a împiedica rotația în jurul legăturii C—C care unește cele două inele. Cînd se introduc substituenți mai voluminoși în trei sau patru din pozițiile *orto*, rotația în jurul legăturii C—C devine imposibilă și, de obicei, se pot separa doi izomeri optici. Dacă grupele sînt foarte voluminoase, cum este de exemplu, $-SO_3H$, sînt necesare numai două în pozițiile *orto* pentru a da naștere la izomeri optici. De exemplu, acidul difenil—2,2′-disulfonic a fost scindat în antipozi optici (fig. 43,*a*). Se cunosc multe alte exemple în care activitatea optică poate fi atribuită absenței rotației în jurul unei singure legături care unește două inele, substituenții aflîndu-se în poziții *orto*.

Alenele substituite formează un alt grup de compuși care prezintă activitate optică. În molecula de alenă, cei doi atomi de carbon terminali formează legături care pot fi descrise ca fiind orbitali hibrizi sp^2, iar carbonul central folosește orbitali hibrizi *sp* pentru a forma legături σ. Pentru ca orbitali *p* să se întrepătrundă spre a forma două legături π este necesar ca grupele *A* și *B* să se afle într-un plan perpendicular pe planul în care se află *X* și *Y* (fig. 43,*b*). În afară de cazul cînd cei patru substituenți sînt identici, molecula va fi asimetrică și va exista sub forma a doi izomeri optici. Primul compus de acest fel, prezentînd activitate optică, a fost dinaftildifenilalena, arătată în fig. 43, *c*.

Un compus destul de neobișnuit care prezintă activitate optică, este hexahelicenul (fig. 43,*d*). Repulsia sterică dintre atomii de hidrogen de la inelele terminale face ca molecula să ia forma unei spirale. Cei doi izomeri optici corespund respectiv la o elice orientată la stînga și alta orientată la dreapta.

E. ROTAȚIA OPTICĂ APLICATĂ LA PROBLEME DE STRUCTURĂ A MOLECULELOR

Probabil că una din cele mai simple aplicații ale rotației optice constă în posibilitatea pe care o dă de a alege care dintre două structuri corespunde unei molecule,

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 43 a Acidul difenil-2,2′disulfonic

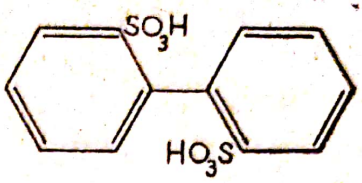


Fig. 43 b Molecula alenei substituite.

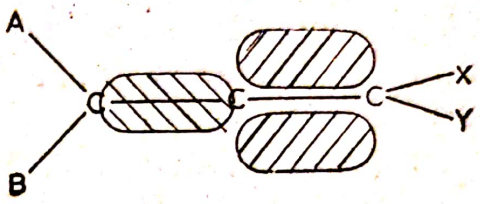


Fig. 43 c Dinaftildifenilalena.

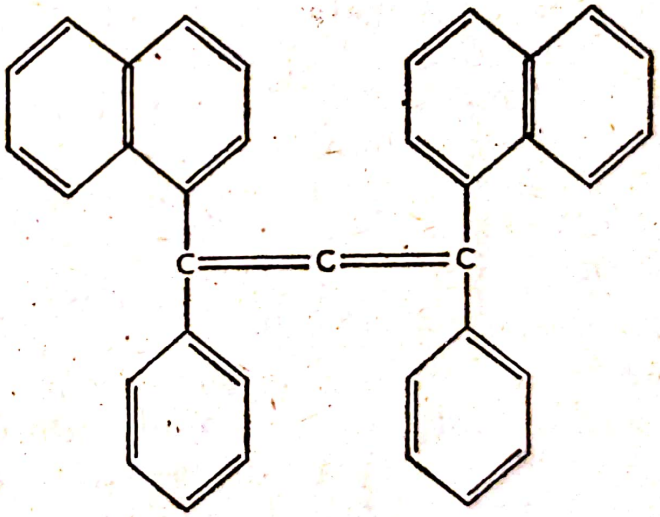
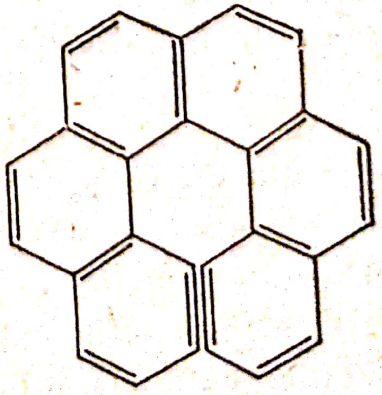


Fig. 43 d Hexahelicenul.



Scanned with OKEN Scanner

una fiind simetrică, iar cealaltă nu. Dacă substanța este optic activă și activitatea nu se datorește prezenței unei impurități, atunci este sigur că structura trebuie să fie asimetrică. Dacă însă nu se constată vreo activitate, aceasta poate însemna sau că structura este într-un fel oarecare simetrică, sau că avem de-a face cu un amestec racemic.

O altă folosire curentă a rotației optice constă în faptul că permite să se facă distincție între o pereche de enantiomeri; acest lucru ar fi foarte dificil de realizat prin alte metode, deoarece proprietățile fizice și chimice ale enantiomerilor sînt foarte asemănătoare. Deseori, este foarte important să se facă distincție între o pereche de enantiomeri, deoarece aceștia în mod frecvent diferă remarcabil în privința acțiunii lor fiziologice. De exemplu, (—)-nicotina naturală este mult mai toxică decît (+)-nicotina. Se constată că toți aminoacizii naturali (cu excluderea glicinei) aparțin seriei *L*; deoarece proteinele sînt formate din aminoacizi, absența unui *D*-aminoacid reduce considerabil numărul combinațiilor posibile de aminoacizi în proteine, constatîndu-se că toate proteinele sînt levogire.

Încercările făcute de a corela energia de rotație optică cu structura moleculară nu au fost încununate de succes, dar se pot face numeroase generalizări. Dacă un compus conține doi sau mai mulți atomi de carbon asimetrici, care în moleculă sînt separați între ei, atunci, într-o aproximație foarte largă, activitățile optice ale atomilor de carbon individuali se pot aduna algebric. Rareori se constată că această regulă se verifică cantitativ, deoarece diversele centre asimetrice interferează între ele. O altă regulă, care este respectată destul de bine, este următoarea: efectul unei modificări structurale asupra rotației optice scade pe măsură ce modificarea este executată la distanțe mai mari față de centrul de simetrie. În consecință, energia de rotație optică a membrilor unei serii omologe se schimbă foarte puțin îndată ce se trece dincolo de primii membri ai seriei.

O altă regulă, care se folosește frecvent în studiul moleculelor mari, cum sînt steroidele, este denumită *regula*

Scanned with OKEN Scanner

de abatere și poate fi enunțată astfel: „dacă *A* și *X* sînt molecule similare și sînt modificate în același mod pentru a da *B* și *Y*, diferențele de rotație moleculară (*A*—*B*) și (*X* — *Y*) sînt de același semn". Deci, dacă configurațiile a trei din compuși sînt cunoscute, se poate determina cea de-a patra.

Rotația optică s-a folosit în chimia steroidelor pentru a determina poziția și configurația diferiților substituenți în nucleul de steroid. Se stabilește rotația moleculară a unui steroid nesubstituit și se măsoară modificările realizate prin substituenți în poziții și configurații cunoscute. Dacă sînt prezenți mai mulți substituenți, efectul lor va fi cumulativ, dar dacă există mai multe grupe nesaturate, efectul unui anumit grup asupra rotației optice va fi modificat prin prezența celorlalte grupe. Totuși, dacă metoda se folosește cu atenție, ea poate constitui o completare folositoare a metodelor chimiei organice clasice.

Dacă rotația moleculară este foarte scăzută, deseori poate fi mărită, realizînd o modificare structurală sau schimbînd lungimea de undă la care se execută determinările. De exemplu, complexul albastru de cupru produs cu *L*-(—)-fenilalanina are o rotație moleculară mică în regiunea liniei *D* a sodiului, dar la lungimi de undă mai mici, rotația moleculară se mărește și devine negativă. Complexul albastru de cupru format cu (+)-valină se comportă în mod asemănător, indicîndu-ne că acest compus are o configurație *L*, pe cînd complexul format cu (—)-valină are o rotație moleculară *pozitivă* mare la lungimi de undă mai mici, ceea ce indică apartenența la seria *D*.

Recent, curbele de dispersie optică rotatorie au fost folosite din ce în ce mai mult în studiul stereochimiei cetonelor optic active, cum sînt derivații ciclohexanonei. Semnul energiei de rotație în regiunea de 300 Å poate fi pus în legătură cu stereochimia grupelor care produc asimetria moleculei, fapt care a fost folositor în special în studiul cetonelor steroide.

Scanned with OKEN Scanner

Probleme

(1.1) Să se scrie formulele structurale ale celor 13 izomeri structurali ai hexenei. Care din acești izomeri structurali sînt geometrici și care sînt optici?

(2.1). Energia de disociație a N_2^+ este mai mică decît cea a N_2, pe cînd energia de disociație a O_2^+ depășește pe cea a O_2. Să se explice aceste fenomene prin teoria orbitalilor moleculari.

(2.2). Funcția de undă Heitler-London a legăturii de valență pentru molecula H_2 se poate ameliora incluzînd o oarecare contribuție de termeni ionici:

$$\Psi = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1) + c_1[\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)]$$

Funcția de undă simplă a orbitalilor moleculari poate fi ameliorată folosind o combinație liniară de orbitali de legătură și de antilegătură:

$$\Psi = (\psi_A + \psi_B)(\psi_A + \psi_B) - c_2(\psi_A - \psi_B)(\psi_A - \psi_B).$$

Să se arate că aceste funcții de undă devin identice dacă

$$c_1 = -\frac{1 - c_2}{1 + c_2}$$

(2.3). Să se scrie structurile canonice ale următoarelor molecule:

$CH_2 = CH - CH = CH_2$; $C_6H_5NO_2$, C_5H_5N; $H_2N.CH_2.COOH$.

Scanned with OKEN Scanner

(2.4). Ținînd seama de orbitalii respectivi, să se arate formele pentru fiecare din următoarele molecule:

$CH_2 = CH - CH = CH_2$; PCl_3; $(CHO)_2$; *para*—$-C_6H_4(OH)_2$.

(3.1). Să se calculeze, în kcal/g atom, energia totală emisă cînd atomii de mercur excitați emit lumină cu lungimea de undă 2537 Å. ($c = 3 \times 10^{10}$ cm/s, $h = 6{,}62 \times \times 10^{-27}$ erg.s; $N = 6{,}02 \times 10^{23}$; $4{,}18 \times 10^{10}$ erg. = = 1 kcal.

(3.2). Să se arate că expresia momentului de inerție al unei molecule biatomice (ecuația 3.5) se deduce din expresia generală a momentului de inerție al unui corp rigid dată de ecuația (4.1).

(3.3). Constanta de rotație a moleculei HCN în starea sa electronică fundamentală este 1,478 cm^{-1}. Dacă se admite existența unei distribuții Maxwell-Boltzmann, să se calculeze care stare de rotație are cea mai mare probabilitate la 300°K.

(3.4). Frecvența de vibrație a moleculei HBr este 2 559 cm^{-1}. Să se calculeze: a) energia de punct zero, în kcal/mol; b) constanta de forță în dyn/cm; c) timpul necesar pentru o vibrație; d) raportul numerelor moleculelor în stările $v = 0$ și $v = 1$, la 300°K; e) frecvența de vibrație a DBr, presupunînd aceeași constantă de forță.

(3.5). Constantele de forță ale moleculelor LiH și HF sînt respectiv $1{,}0 \times 10^5$ și $9{,}7 \times 10^5$ dyn/cm. Să se calculeze amplitudinea vibrațiilor pe nivelul $v = 0$ în fiecare caz.

(3.6). Distanța dintre liniile de rotație din spectrul de vibrație-rotație al moleculei CO este de 3,85 cm^{-1}. Să se determine lungimea legăturii C—O din această moleculă și să se explice de ce ea diferă de valoarea 1,21 Å constatată în molecula HCHO.

(3.7). Constantele de vibrație-rotație ale moleculei $H^{35}Cl$ în cele trei nivele de vibrație cele mai joase ale stării electronice fundamentale sînt $B_0 = 10{,}440$ cm^{-1}; $B_1 = = 10{,}129$ cm^{-1} și $B_2 = 9{,}884$ cm^{-1}. Să se calculeze r_e, distanța internucleară în poziția de echilibru.

(3.8). Spectrul de absorbție al moleculei O_2 este un fascicul continuu convergent la 1759 Å și iradierea cu această

Scanned with OKEN Scanner

lungime de undă face ca molecula să se disocieze într-un atom în stare fundamentală și un atom excitat, avînd o energie de 45,4 kcal/mol peste starea fundamentală. Să se calculeze energia necesară ln kcal/mol pentru a disocia molecula în atomi în starea fundamentală.

(4.1). În multe molecule, lungimea legăturii C ≡ N se constată a fi de 1,16 Å. Admițînd această valoare, să se calculeze lungimea legăturii C—H în HCN, la care constanta de rotație este 44 316 megacicli/s. Să se arate cum s-ar putea obține ambele lungimi de legătură, fără a se presupune lungimea de legătură C ≡ N.

(4.2). Molecula N_2O produce trei benzi puternice de vibrație-rotație în spectrul în infraroșu. Din acestea, cea de la 589 cm^{-1} are trei ramuri, iar cele de la 1285 și 2224 cm^{-1} au numai două. Este molecula liniară sau neliniară? Să se arate care din vibrațiile normale ale moleculei produce fiecare bandă și să se calculeze energia totală de zero a moleculei.

(4.3). Cînd se trece lumină monocromatică printr-un strat de substanță cu grosimea de 10 cm de soluție 0,01 M, intensitatea luminii se reduce la jumătate din valoarea inițială. Cînd aceeași lumină trece printr-o grosime de 10 cm din o altă soluție a aceleeași substanțe, intensitatea scade la un sfert din valoarea inițială. Să se calculeze molaritatea celei de a doua soluții.

(5.1). Să se calculeze raportul numerelor protonilor pe nivelele de energie inferior și superior, cînd se află într-un cîmp magnetic de 10 000 gauss, la 300°K, presupunînd existența unei distribuții Maxwell-Boltzmann.

(5.2). Un compus cu formula moleculară $C_3H_8O_2$ a dat un spectru R.M.N., constînd din două maxime, dintre care aria unuia este de trei ori mai mare decît a celuilalt. Nu s-a observat vreo structură fină. Să se deducă formula structurală a compusului.

(5.3). Un compus cu formula moleculară $C_7H_{16}O$ a dat în condiții de rezoluție joasă un spectru R.M.N., cu trei maxime, avînd ariile în raportul 1 : 6 : 9. În condiții de înaltă rezoluție, vîrful cel mai mare se descompune în trei componente, iar următorul vîrf mai mare se descompune în patru componente. Cum se poate interpreta acest spectru?

Scanned with OKEN Scanner

(6.1). Să se facă desene prin care să se arate diferitele elemente de simetrie ale : a) unui hexagon regulat; b) unui tetraedru regulat.

(6.2). Densitatea clorurii de sodiu este 2,16 g/cm³. Să se estimeze lungimea laturii unui cub elementar, apoi să se calculeze lungimea de undă a radiațiilor X care produc o reflexie (200) la un unghi de 5°58′.

(6.3). Expresia generală pentru distanța dintre planele (*hkl*) într-o rețea cubică este

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

în care a este lungimea laturii celulei elementare. Folosind linia cuprului de $\lambda = 1{,}539$ Å, reflexia (311) de la pulberea de cristale cubice de plumb apare la un unghi $\theta = 31°10'$. Să se calculeze a din expresie pentru plumb.

(6.4). În fotografia unui cristal rotitor al unui complex organic, liniile de strat s-au constatat a fi la distanțe de 6,1, 13,0, 22,2 și 39,5 mm de la linia de strat mediu, folosind linia cuprului, $\lambda = 1{,}539$ Å și o cameră cu raza de 30 mm. Aceste linii corespund la reflexii de ordinul întîi, al doilea, al treilea și al patrulea. Să se determine distanța dintre plane de-a lungul axei de rotație.

(7.1). Cînd un electron de sarcină e u.e.s. este accelerat printr-o diferență de potențial de V volți, sporul energiei potențiale este eV/300 unități C. G. S. Folosind relația lui de Broglie, să se calculeze lungimea de undă a unui fascicul de electroni accelerați printr-o diferență de potențial de 40 000 V.

($h = 6{,}62 \times 10^{-27}$ erg · s; $e = 4{,}80 \times 10^{-10}$ u.e.s.; $m = 0{,}91 \times 10^{-27}$ g).

(7.2). Karle și Karle (J. Chem. Phys., 17, 1949, p. 1052) au studiat structura CO_2 prin difracția electronilor și au obținut patru maxime nete la $s = 6{,}7$, 12,2, 17,8 și 23, și maxime slabe la $s = 8{,}5$, 14 și 19, iar minime la $s = 10{,}0$, 15,4 și 21 (s fiind exprimat în $Å^{-1}$). Să se arate că această curbă de difuzie corespunde unei molecule liniare CO_2, avînd o lungime de legătură C—O de 1,16 Å.

(8.1). La 20°C, constanta dielectrică a benzenului lichid este 2,283, iar densitatea sa este 0,879 g/cm³. Să se calculeze polarizația molară P și polarizabilitatea.

Scanned with OKEN Scanner

(6.1). Să se facă desene prin care să se arate diferitele elemente de simetrie ale: a) unui hexagon regulat; b) unui tetraedru regulat.

(6.2). Densitatea clorurii de sodiu este 2,16 g/cm³. Să se estimeze lungimea laturii unui cub elementar, apoi să se calculeze lungimea de undă a radiațiilor X care produc o reflexie (200) la un unghi de 5°58′.

(6.3). Expresia generală pentru distanța dintre planele (*hkl*) într-o rețea cubică este

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

în care a este lungimea laturii celulei elementare. Folosind linia cuprului de $\lambda = 1{,}539$ Å, reflexia (311) de la pulberea de cristale cubice de plumb apare la un unghi $\theta = 31°10'$. Să se calculeze a din expresie pentru plumb.

(6.4). În fotografia unui cristal rotitor al unui complex organic, liniile de strat s-au constatat a fi la distanțe de 6,1, 13,0, 22,2 și 39,5 mm de la linia de strat mediu, folosind linia cuprului, $\lambda = 1{,}539$ Å și o cameră cu raza de 30 mm. Aceste linii corespund la reflexii de ordinul întîi, al doilea, al treilea și al patrulea. Să se determine distanța dintre plane de-a lungul axei de rotație.

(7.1). Cînd un electron de sarcină e u.e.s. este accelerat printr-o diferență de potențial de V volți, sporul energiei potențiale este eV/300 unități C. G. S. Folosind relația lui de Broglie, să se calculeze lungimea de undă a unui fascicul de electroni accelerați printr-o diferență de potențial de 40 000 V.

($h = 6{,}62 \times 10^{-27}$ erg · s; $e = 4{,}80 \times 10^{-10}$ u.e.s.; $m = 0{,}91 \times 10^{-27}$ g).

(7.2). Karle și Karle (J. Chem. Phys., 17, 1949, p. 1052) au studiat structura CO_2 prin difracția electronilor și au obținut patru maxime nete la $s = 6{,}7$, 12,2, 17,8 și 23, și maxime slabe la $s = 8{,}5$, 14 și 19, iar minime la $s = 10{,}0$, 15,4 și 21 (s fiind exprimat în $Å^{-1}$). Să se arate că această curbă de difuzie corespunde unei molecule liniare CO_2, avînd o lungime de legătură C—O de 1,16 Å.

(8.1). La 20°C, constanta dielectrică a benzenului lichid este 2,283, iar densitatea sa este 0,879 g/cm³. Să se calculeze polarizația molară P și polarizabilitatea.

Scanned with OKEN Scanner

(8.2). Zahn (Phys. Rev. 1924, p. 400) a obținut următoarele date pentru HCl gazos :

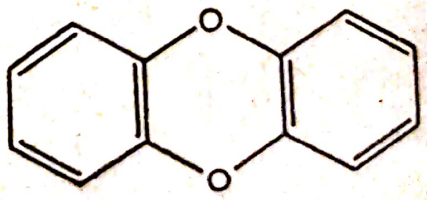
Temperatură, °K: 201,4 260,1 294,2 359,2 433,9 503,9 588,8

$(\varepsilon - 1) \times 10^3$: 7,452 4,716 3,792 2,672 1,948 1,526 1,182

Constantele dielectrice au fost măsurate la presiunea de 760 mm Hg. Presupunînd că HCl se comportă ca un gaz perfect, să se calculeze polarizabilitatea α și momentul de dipol μ ale moleculei.

(8.3). Să se explice următoarele observații : a) *p*-dinitrobenzenul nu are moment de dipol, dar *p*-fenilendiamina are un moment de dipol de 1,5 *D* ; b) azobenzenul $C_6H_5N=NC_6H_5$ există în două forme, din care una nu are moment de dipol, iar cealaltă are un moment de dipol de 3,0 *D* ; *c*) compusul din fig. XXXI nu are moment de dipol, dar compusul cu sulf corespunzător are un moment de dipol de 1,57 *D*.

(9.1). O probă de pulbere de clorură manganoasă cu densitatea 2,98 g/cm³, conținută într-un tub cu diametrul interior de 1,0 cm, a fost așezată pe o balanță Gouy, la 25°C. Prin aplicarea unui cîmp de 5000 gauss, au fost necesare 0,35 g pentru a restabili balanța în poziția originală. Dacă contribuția diamagnetică este -40×10^{-6} unități electromagnetice pentru susceptibilitatea molară, să se calculeze susceptibilitatea molară a clorurii manganoase și momentul magnetic al ionului Mn^{++} ($g = 981$ cm/s²).



XXXI

(9.2). Să se calculeze momentele magnetice, exprimate în magnetoni Bohr, la următorii ioni : Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+} și Cu^{+}, aflați în : a) cîmpuri de liganzi slabe ; b) cîmpuri de liganzi puternice.

Scanned with OKEN Scanner

Index alfabetic

Acetilenă, 35
Acid cianhidric, 62
Acid clorhidric, 47,49
Acid tartric, 10, 137
Acizi carboxilici, 40, 70
Activitate optică, 9, 10, 131—141
Aldotetroze, 135
Amestec racemic, 10, 132
Aminoacizi, 136, 140
Anilină, 39
Aparatură pentru difracţia electronilor, 101, 102
Aproximaţia L.C.A.O., 22
Armonice, 51, 66
Atom de carbon asimetric, 10, 133—137
Auxocromi, 73

Balanţă Gouy, 124
Benzen, descriere teoretică, 37—39
Benzen, determinare structurală, 100, 107—108
Benzi de combinaţie, 66
Benzi fundamentale, 66
Bioxid de sulf, 103—105

Capăt de bandă, 53
Cianacetilenă, 62
Celulă elementară, 86
Celulă primitivă, 86
Centru de simetrie, 87
Clasificare *D*- şi *L*- 133—134
Clorură de beriliu, 35
Clorură de metil, 63
Clorură de potasiu, 92—94
Clorură de sodiu, 92—94
Coeficient de extincţie molară, 72—73
Complecşi ferici, 124—130
Complecşi octaedrici, 125—130
Compuşi de coordinaţie, 11—13, 124—130
Configuraţiile electronilor în atomi, 19
Configuraţiile electronilor în molecule, 25
Configuraţiile electronilor în tranziţii, 71—74
Constanta de forţă, 50
Constanta lui Pascal, 127
Constanta de rotaţie, 36, 45, 51
Covalenţă, 13, 27, 30, 125
Cromofori, 73
Cuplarea electronilor, 29
Curba energiei potenţiale, 48, 54

Densitate de electroni în cristale, 98
Deplasare chimică, 78
Derivaţi ai alenei, 138—139
Derivaţi ai difenilului, 138—139
Derivaţi ai nitrobenzenului, 118—119
Diamagnetism, 120—121
Diamant, 99

Scanned with OKEN Scanner

Diastereoizomeri, 132
Difracţie cu radiaţii X în polimeri, 91
Difracţia neutronilor, 99
Difuzia electronilor, 102—103
Dispersie optică rotatorie, 133, 141

Ecuaţia Bragg, 89—90
Ecuaţia Clausius-Mosotti, 115
Ecuaţia Debye, 97—98
Ecuaţie de undă, 16—18
Ecuaţia Wierl, 102—103
Efect Cotton, 133
Efect izotopic în spectre, 53—54, 62—63, 68—69
Efect mezomer, 118
Efect Raman, 56—58
Electroni necuplaţi, 21, 51, 123, 124
Enantiomorfi, 10, 132, 140
Energie de disociere, 55
Energie de nul, 48
Energie de vibraţie, 43—44, 44, 54

Factor de difuzie atomică, 96
Factor de structură, 96—97
Formaldehidă, 106
Formula de proiecţie Fischer, 134
Formula de proiecţie Newman, 135
Formula în formă de „capră de tăiat lemne“, 135
Frecvenţe caracteristice, 70, 72—73
Funcţie de undă, 17
Funcţie de undă de spin, 30—31

Glicerinaldehidă, 134—135
Grafit, 99
Grupuri spaţiale, 86

Heliu, 25—26
Hexahelicen, 139—140

Indice Miller, 84
Inducţie magnetică, 120
Intensitate de magnetizare, 121
Ion de amoniu, 80
Ion de azotat, 99
Ion de azotit, 69
Ion de carbonat, 99
Ion de nitroniu, 69
Ionul negativ al naftalinei, 82
Izomerie geometrică, 11—12
Izomerie optică, 9—11, 26—27
Izomerie structurală, 9
Întrepătrunderea orbitalilor, 22—23

Legătură de hidrogen, 40—41, 70
Legătură ionică, 28, 27, 29, 125
Legea Beer-Lambert, 72—74
Legea Maxwell-Boltzmann, 43—45, 55, 77—78
Lumină circular polarizată, 131
Lumină plan polarizată, 9, 131

Magneton Bohr, 76
Metan, 69
Metoda corelaţiei, 102—104
Metoda cristalului rotitor, 91—92
Metoda distribuţiei radiale, 104—105, 107
Metode experimentale cu microunde, 64—65
Metoda pulberilor, 91
Mezoizomeri, 10, 132
Moleculă asimetrică, 131, 137—138
Moleculă de hidrogen, 25, 28
Moleculă de tip rotator, 60
Moleculă de tip rotator sferic, 60, 62, 68—69
Moleculă de tip rotator simetric, 52, 60, 62
Moment electric, 27, 48, 61, 62, 109—119

Scanned with OKEN Scanner

Momentul electric al amoniacului, 117
Moment de inerţie, 45, 60—62
Moment magnetic, 121—130
Multiplicitate, 31

Natura ondulatorie a electronilor, 16
Nivele de energie degenerate, 45—47
Nivele de energie ale moleculelor biatomice, 44, 45, 48
Nivele de energie ale moleculelor organice, 72
Nivelele de energie ale protonilor în cîmp magnetic, 76
Nivelele de energie ale rotatorului rigid, 45, 46, 61, 63
Numere cuantice atomice, 18—19
Numere cuantice de rotaţie, 45—46
Numere cuantice de vibraţie, 48

Orbitali atomici, 18—19, 22—23
Orbitalii atomici ai hidrogenului, 18—19
Orbitalii *d* 18—19, 35, 124—130
Orbitali de antilegătură, 25—27
Orbitali degeneraţi, 19, 26, 46, 128—129
Orbitali delocalizaţi, 36
Orbitali hibrizi, 33, 126
Orbitali de legătură, 25—27
Orbitali moleculari, 21—27, 32—37
Orbitalii moleculari ai amoniacului 32, 36—38
Orbitalii moleculari ai apei, 32—33, 37
Orbitalii moleculari ai azotului, 26
Orbitalii moleculari ai etilenei, 34
Orbitali moleculari localizaţi, 32—36
Orbitalii moleculari ai oxigenului, 26
Orbitali *p* 18—26
Orbitali π, 11—26, 32—37
Orbitali σ 25—26, 34—35, 37—38, 71—72
Orbitali σ 24—26, 34, 70—71
Originea benzii, 49
Oscilator armonic simplu 48, 49
Oxid de azot, 124

Paramagnetism, 120—122
Paramagnetismul oxigenului, 125
Permeabilitate, 120
Plan de reflexie, 88—90
Plan de simetrie, 87—88
Plane în cristale, 88—90
Polarizabilitate electrică 56, 109—111
Polarizabilitate magnetică, 105
Polarizaţia atomilor, 110—112
Polarizaţia electronilor 109—112
Polarizaţie, 114—116
Populaţia nivelelor de energie, 46—48, 53—54
Principiul Franck-Condon, 54—55
Principiul lui Pauli, 20—22
Problema fazelor, 98

Radicalul trifenilmetil, 125
Reguli de selecţie în spectrele :
— electronice, 52, 71
— de rotaţie pură, 41, 52, 66—68
— Raman, 56—57, 63, 67
— de vibraţie-rotaţie, 48, 52, 66—68
Rezonanţă 30, 36, 39, 99, 106
Rezonanţă electronică, 76, 78—79
Rezonanţă magnetică nucleară, 76—80
Rezonanţă magnetică de spin, 75—80
Rotaţia planului de polarizaţie a luminii, 132
Rotaţie specifică, 132

Scanned with OKEN Scanner

Silicaţi, 100
Simetria cristalelor, 87
Simetria orbitalilor, 22, 24, 25, 27
Sisteme conjugate, 37—39
Sisteme cristaline, 84—85
Spectre de absorbţie, 42, 44, 53—54, 69—73
Spectre electronice, 52—55, 71—74
Spectre electronice ale cetonelor, 73
Spectre de emisie, 42, 53—54
Spectre Raman, 56—58, 68—71
Spectrele R.M.N. ale lichidelor 78—79
Spectre de rotaţie pură, 45—48, 61—64
Spectrele de vibraţie ale lichidelor, 69—71
Spectre de vibraţie-rotaţie, 48—52, 68—69
Spectrele de vibraţie ale soluţiilor, 69—71
Spectrometrul Bragg, 90
Spectrul electromagnetic, 41—42
Spectrul R.M.N. al etanolului, 78—79
Spectrul R.M.N. al izopropanolului, 79
Spectrul de vibraţie al CO_2, 67—68
Spinul electronului 20—21, 25—26, 29—31, 75—76
Stare singlet, 31
Stare triplet, 31
Stereoizomerie 9—11, 133—141
Steroizi, 100, 141
Structuri canonice, 39
Susceptibilitate de volum 121
Susceptibilitate magnetică, 121, 123—124

Teoria cîmpului cristalin, 127—129
Teoria cîmpului liganzilor, 130
Teoria Heitler-London, 28
Teoria legăturilor de valenţă, 27—31, 38—39
Tetraclorură de carbon, 105
Treonină, 137
Triclorură de bor, 39

Unitate Debye, 111

Vibraţii normale, 65, 66, 70
Vitamina K, 73

Scanned with OKEN Scanner

Tabla de materii

Prefaţă 5

1

Evoluţia noţiunii de structură moleculară 7

A. Introducere 7
B. Evoluţia formulelor structurale 7
C. Stereoizomerie 9
D. Izomeria compuşilor de coordinaţie 11
E. Teoria electronică a valenţei 13

2

Descrierea structurii moleculare cu ajutorul mecanicii cuantice 16

A. Natura ondulatorie a electronului 16
B. Soluţiile ecuaţiei de undă pentru atomul de hidrogen 18
C. Spinul electronului, principiul lui Pauli şi regula lui Hund 20
D. Orbitali moleculari 21
E. Teoria legăturilor de valenţă 27
F. Molecule poliatomice 32
G. Sisteme conjugate 37
H. Legătura de hidrogen 40

3

Spectrele moleculelor biatomice 41

A. Spectrul electromagnetic 41
B. Nivelele de energie ale moleculelor 43
C. Spectre de rotaţie pură 45
D. Spectre de vibraţie-rotaţie 48
E. Spectre electronice 52
F. Spectre Raman 56

Scanned with OKEN Scanner

4

Spectrele moleculelor poliatomice 59

A. Introducere 59
B. Rotaţia moleculelor poliatomice 59
C. Nivelele de energie de rotaţie şi spectrele moleculelor poliatomice liniare 61
D. Spectrele de rotaţie ale moleculelor neliniare 62
E. Metode experimentale în spectroscopia de microunde 64
F. Vibraţiile moleculelor poliatomice 65
G. Spectre de vibraţie-rotaţie 68
H. Spectrele în infraroşu şi Raman ale lichidelor şi soluţiilor 69
I. Spectre de absorbţie în vizibil şi ultraviolet 71

5

Spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară şi de rezonanţă electronică de spin 75

A. Introducere 75
B. Rezonanţa magnetică a protonului în lichide 78
C. Rezonanţa magnetică a protonului în solide 80
D. Rezonanţa electronică de spin 80

6

Determinarea structurii cristaline cu radiaţii X 83

A. Introducere 83
B. Sisteme cristaline, reţele spaţiale şi grupuri spaţiale 84
C. Proprietăţi de simetrie 87
D. Ecuaţia Bragg 88
E. Metode experimentale 90
F. Structurile NaCl şi KCl 92
G. Factori de structură şi problema fazei 95
H. Sumar al aplicaţiilor 99

7

Difracţia electronilor în gaze şi vapori 101

A. Introducere 101
B. Ecuaţia lui Wierl şi metoda corelaţiei 102
C. Metoda distribuţiei radiale 104
D. Rezultatele primelor cercetări de difracţie a electronilor 105
E. Progrese recente 107

Scanned with OKEN Scanner

8
Momente de dipol 109
A. Introducere 109
B. Polarizabilitatea și momentele de dipol 109
C. Electrostatica și dielectricii 112
D. Determinarea momentelor de dipol și a polarizabilităților moleculare 115
E. Rezultate și aplicații 117

9
Proprietăți magnetice 120
A. Introduceure 120
B. Teoria susceptibilității magnetice 120
C. Determinarea susceptibilității magnetice 123
D. Rezultate și interpretarea lor 124

10
Rotație optică 131
A. Introducere 631
B. Activitatea optică produsă de un atom de carbon asimetric 133
C. Compuși conținînd mai mulți atomi de carbon asimetrici 135
D. Alți compuși optic activi 137
E. Rotația optică aplicată la probleme de structură a moleculelor 138

Probleme 142
Index alfabetic 147

Scanned with OKEN Scanner

Redactor resp. de carte : DELIA IACOB
Tehnoredactor : VICTORIA STĂNCULESCU

Dat la cules 19.06.1967. Bun de tipar 02.12.1967. Tiraj 5000+140 ex. Hîrtie scris II A 63 g/m². Format 80×100/32. Coli editoriale 6,94. Coli tipar 4,875. A. 04134. Indici de clasificare zecimală : pentru bibliotecile mari 54, pentru bibliotecile mici 54

Tiparul executat sub comanda nr. 505 la Întreprinderea Poligrafică „13 Decembrie 1918", Str. Grigore Alexandrescu Nr. 89—97, București, Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner

editura ştiinţifică

Problemele referitoare la structura moleculară au constituit încă din a doua jumătate a secolului trecut unul din capitolele de interes deosebit nu numai pentru chimişti ci şi pentru un grup larg de specialişti (biologi, medici, geologi, fizicieni). Deoarece în ultimul timp metodele experimentale s-au dezvoltat considerabil şi teoria legăturii chimice în molecule a atins un grad înalt de aprofundare este uşor de înţeles atenţia cu care sînt urmărite rezolvările unor astfel de probleme.

Lucrarea „Structura moleculară" îşi propune ca într-un volum mic să prezinte principiile metodelor experimentale folosite, în vederea elucidării problemelor de structură moleculară, într-un limbaj concis. O calitate deosebită a lucrării constă în faptul că este însoţită de scheme şi diagrame bine alese şi de o serie de exerciţii numerice adecvate.

Scanned with OKEN Scanner